LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLVII - VOLUME XLVII - 1917

PARTE PRIMA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA OHIMIOA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLVII

PARTE PRIMA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 20 febbraio 1917).

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 6 marzo 1917).

FASCICOLO III e IV.

(Pubblicato il 21 aprile 1917).

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 26 maggio 1917).

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 30 giugno 1917).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulla non esistenza delle lecitine libere e combinate nel giallo d'ovo e nelle strutture biologiche animali e vegetali.

Nota di NICOLA ALBERTO BARBIERI. (1)

ANALISI FISIOLOGICA.

Intraprendere un'analisi significa separare tra loro inalterati i principi preesistenti e i sali che costituiscono la composizione chimica di una struttura biologica.

Tali principi spesso formano tra loro una speciale soluzione fisiologica in cui possono restar sciolti o sospesi principii e sali altrimenti insolubili.

Il problema di un'analisi fisiologica riposa sulla separazione completa della parte minerale dalla parte organica.

Le estrazioni eseguite con i solventi neutri e la dialisi privano i tessuti della totalità dei sali solubili; l'incenerazione del residuo insolubile permette di riconoscere i sali insolubili.

Effettuata così, nei limiti del possibile, la separazione integrale della parte minerale, cade tutta quella serie di fantastiche combinazioni biologiche minerali di cui la lecitina rappresenta il più perfetto esemplare.

Uno degli errori in cui sono caduti i chimici che m'hanno preceduto consiste nell'aver questi trascurato o non compreso l'importanza dell'acqua contenuta nei tessuti. Il quantitativo dell'acqua si valutava dalla differenza in peso fra il tessuto fresco e il tessuto seccato a circa 110 gradi.

(1) Società Chimica, seduta del 5 febbraio 1915.

L'acqua nei tessuti non trovasi, come si potrebbe credere, allo stato di semplice combinazione minerale, ma l'acqua dei tessuti si deve considerare come una soluzione fisiologica in cui i vari principi e i vari sali in essa disciolti assumono uno stato fisico-chimico particolare non sempre di facile scissione.

La separazione quindi dell'acqua fisiologica rappresenta il fulcro di ogni analisi fisiologica, e questa mancata separazione rende difettose se non errate tutte le analisi finora eseguite. Se nell'analisi del giallo d'ovo si fosse pensato di estrarre l'acqua fisiologica si sarebbe fra l'altro separato il Cloruro di sodio, perfino negato da alcuni, e la materia colorante o ovocromina.

I tessuti non debbono essere seccati nel vuoto o alla stufa (100°-110°) e poi sottoposti all'estrazione per mezzo dei solventi neutri. Eliminato con il calore e con il vuoto l'acqua fisiologica i principî e i sali in essa contenuti fanno con il residuo dei composti insolubili e resistenti all'azione anche prolungata dei solventi neutri.

Si è per questo motivo, visto l'impossibilità di separare completamente nel tessuto seccato tutti i principi solubili, si è, dico, ammesso che questi stessi principi fossero combinati con il residuo, generalmente proteico. E siccome alia scissione completa dei principi solubili dal residuo insolubile si giungeva restituendo l'acqua ai tessuti cioè praticando l'idrolisi acida più o meno concentrata, così l'idea di una lecitina libera (facilmente separabile) e l'idea di una lecitina combinata (separabile con l'idrolisi) fu subito accettata. Inoltre i solventi adoperati provocando una coagulazione rapida dei corpi proteici, rendevano difficile e spesso impossibile la separazione completa dei principi solubili.

In un'analisi fisiologica si deve evitare sempre non solo la coagulazione rapida dei corpi proteici, ma anche l'essiccamento rapido o lento dei tessuti con qualsiasi mezzo ottenuto.

Un'analisi fisiologica deve essere completa e si deve cercare di separare inalterati il maggior numero di principi prima di identificarli. Si debbono eseguire le ceneri solamente del residuo insolubile nei vari solventi.

Si deve eliminare l'uso delle precipitazioni metalliche.

Parmi inutile insistere sulle profonde alterazioni provocate negli sdoppiamenti potassici o baritici. Parmi inutile insistere sulla fan-

tastica ricostituzione dei principi preesistenti basata sulla scelta incompleta erronea dei prodotti di sdoppiameno, scelta il più delle volte eseguita ed adattata a volute finalità teoriche.

Applicando all'analisi del giallo d'ovo nuovi metodi di separazione ho potuto constatare che la pretesa lecitina è formata da un miscuglio di quasi tutti i componenti del giallo d'ovo.

Antico metodo d'estrazione della lecitina.

E' utile descrivere in succinto il metodo usato per separare la pretesa lecitina, e come venne identificata e rappresentata con formula propria.

Il metodo comprende una sequela di manipolazioni così distinte:

1. Estrazione alcool-eterea del giallo d'ovo;

2. Eliminazione dell'etere con la distillazione;

3. Precipitazione nella soluzione alcoolica della pretesa lecitina con cloruro di platino, cloruro d' oro, o cloruro di cadmio secondo il costo commerciale di tali cloruri nei vari periodi delle analisi eseguite;

4. Eliminazione del metallo con idrogeno solforato, e separazione con filtrazione del solfuro metallico;

5. Eliminazione a bagno-maria dell'idrogeno solforato;

6. Neutralizzazione dell'acido cloridrico (del cloruro metallico adoperato) con carbonato d'argento, e relative filtrazioni;

7. Sdoppiamenio del residuo a caldo con barite caustica;

8. Sdoppiamento con acido solforico del sapone baritico, eliminazione del solfato di Bario;

9. Ricerche chimiche nei prodotti di sdoppiamento di vari principi: glicerina, acido fosforico, acidi grassi, colina o nevrina;

10. Ricostituzione (fantastica) del principio « la lecitina » preesistente, con formula adatfata ai principi trovati nel prodotto di sdoppiamento.

Con questo metodo è stata separata la pretesa lecitina, ed in seguito alla ricerca difettosa dei principii ottenuti con lo sdoppiamento si è stabilito che la lecitina fosse formata da una molecola di acido glicero-fosforico unito a due molecole di acido stearico, e a una molecola di nevrina (secondo alcuni) oppure a una molecola di colina (secondo altri).

Ne nacque la necessità di ricercare la nevrina nel tessuto nervoso e la colina nella bile.

Ora da uuo studio di parecchi anni sul sistema nervoso ho potuto constatare che il tessuto nervoso non contiene, allo stato fresco la minima traccia di nevrina. Da uno studio di parecchi anni eseguito sulla bile, ho potuto anche constatare che la bile non contiene allo stato fresco la minima traccia di colina. Il fatto stesso che alcuni osservatori hanno ammesso la nevrina, altri la colina indica le incertezze che vi sono state nella identificazione dei corpi azotati ottenuti con lo sdoppiamento baritico di quasi tutti i componenti solubili del giallo d'ovo.

Critica della formula della lecitina.

Le analisi le più antiche eseguite sul giallo d'ovo posero in evidenza la presenza di notevoli quantità di olio nel giallo d'ovo. Gli oliii si dividono in olii solubili in alcool ed olii insolubili in alcool. L'olio d'ovo è completamente insolubile nell'alcool. Gli olii insolubili in alcool sono ricchi di tristearina ugualmente insolubile in alcool.

La glicerina trovata nei prodotti di sdoppiamento della pretesa lecitina precipitata con i cloruri metallici, proviene dai corpi grassi che non furono previamente eliminati.

L'acido stearico era il prodotto di sdoppiamento della tristerina eliminata.

L'acido fosforico provveniva dai fosfati alcalini sospesi nei corpi grassi e sciolti nell'acqua fisiologica, fosfati che non furono eliminati.

La colina o nevrina doveva provenire dalla materia colorante non eliminata.

Inoltre il prcipitato lecitinico ottenuto anche con l'uso dei cloruri metallici (oro, platino, cadmio) privi di solfo e di ferro contiene solfo e ferro, di cui nen si è tenuto conto nella formula.

Nella scienza generalmente si ritiene che se due osservatori arrivano a delle conclusioni quasi identiche, le loro conclusioni si debbono ritenere una verità. Se invece un solo esservatore scopre una verità, tale verità si deve accettare con le dovute cautele fino a che non sia controllata.

La formula della pretesa lecitina venne accettata perchè fra il risultato di errori simultanei di vari osservatori :

1. Diaconow aveva ammesso, in seguito allo sdoppiamento baritico, del precipitato metallico della lecitina, che questa fosse composta di una molecola di acido glicerofosforico unita a 2 molecole di acido stearico e a 1 molecola di nevrina.

2. Strecker arrivò alla stessa conclusione di Diaconow solamente sostituì alla molecola di nevrina una molecola di colina, principio che Strecker aveva già separato nella bile alterata del porco.

3. Wurtz avendo unito il glicolo con trimetilamina ottenne un principio cristallino solubile in acqua e precipitabile con alcool che egli chiamò prima nevrina poi colina.

I chimici hanno ritenuto che la colina organica di Wurtz fosse la colina bilogica di Strecker, e così nacque la confusione.

Pelouze aveva già preparato l'acido glicerofosforico, unendo l'acido fosforico e la glicerina. L'acido glicerofosforico a 100 gradi si scompone in glicerina e acido fosforico. La pretesa lecitina verso 150° fonde inalterata.

Così quando Diaconow e Strecker segnalarono tra i prodotti dello sdoppiamento della pretesa lecitina l'acido glicerofosforico, i chimici trovarono logica tale constatazione visto che per sintesi era già stato preparato l'acido glicerofosforico.

La confusione fu poi aumentata da Wurtz per aver questi attribuito un nome di un preteso principio di chimica biologica la colina, a un prodotto organico ottenuto per sintesi unendo, come ho detto, la trimetilamina al glicolo.

Metodi fisiologici per la separazione dei vari principi del giallo d'ovo.

Esposto in modo sommario l'antico metodo di estrazione della lecitina, trovo opportuno contrapporre i metodi fisiologici per la separazione integrale dei principii preesistenti.

I metodi fisiologici sono basati sull'uso successivo dei vari solventi neutri per estrarre i principii solubili.

I solventi adoperati si dividono in due grandi classi secondo che contengono o non contengono ossigeno. I primi si chiamano ossisol-

venti e gli altri liposolventi. L'etere solforico partecipa dell'uno o dell'altro gruppo.

1. *Ossisolventi (a)* acqua distillata, *(b)* alcool metilico, *(c)* alcool etilico, *(d)* alcool amilico, *(e)* acetone, *(f)* glicerina, *(g)* aldeide formica.

2. *Liposolventi, (a)* solfuro di carbonio, *(b)* cloroformio, *(c)* etere di petrolio, benzina, ligroina, toluene, xilolo, terebentina.

3. Etere solforico.

L'analisi del giallo d'ovo può eseguirsi o cominciando l'estrazione con un ossisolvente, oppure con un liposolvente. E' opportuno cominciare l'estrazione con il solfuro di carbonio, perchè questo solvente non esercita alcuna azione coagulante sui corpi proteici, e facilita la separazione di tutti i corpi solubili.

Benchè io abbia accennato che non conviene seccare i tessuti per sottoporli all'estrazione dei vari principii, tuttavia conviene seccare qualche rosso d'ovo per comprendere i vari problemi che si debbono risolvere con l'analisi fisiologica del rosso d'ovo.

1. Se secchiamo alla stufa a 37 gradi due o tre rossi d'ovo stesi in una bacinella di porcellana, noi vediamo quando l'essiccamento sia completo, delle goccie d'olio, prive d'azoto e di fosforo depositarsi sulla superficie dei gialli secchi.

Il primo problema che si dovrà risolvere: sarà la *separazione integrale dei corpi grassi preesistenti.*

2. Dopo l'essiccamento i rossi d'ovo hanno perduto circa il 50-51 per cento del proprio peso. Quindi il secondo problema che si dovrà risolvere sarà: *la separazione completa dell'acqua fisiologica con i principii e i sali in essa disciolti.*

3. I rossi sono colorati, quindi il terzo problema che va risolto, sarà: *la separazioue integrale della materia colorante.*

4. Con l'essiccamento i rossi sono passati da uno stato fluido a uno stato solido. I principii che facilmente cambiano stato fisico sono i corpi proteici, quindi il quarto problema che si dovrà risolvere sarà *la separazione completa dei corpi proteici.*

5. Tutte le strutture biologiche animali e vegetali contengono una parte minerale, quindi il quinto ed ultimo problema che si dovrà risolvere sarà la separazione *dei sali solubili ed insolubili.*

Effettuata la separazione completa di queste cinque grandi classi

di principii, cioè: 1° dei corpi grassi neutri; 2° dell'acqua fisiologica: 3° della materia colorante; 4° dei corpi proteici; 5° dei sali, si dovrà ritenere il residuo come formato della pretesa lecitina. Ma separate queste cinque classi di principii, si avrà la prova assoluta che Diaconow e Strecker hanno precipitato con cloruro di platino: *(a)* i corpi grassi, *(b)* l'acqua fisiologica, *(c)* la materia colorante *(d)* i sali, e che essi hanno saponificato con barite il miscuglio di tutti i principii del giallo d'ovo eccettuati i corpi proteici.

Il metodo che permette la separazione completa ed integrale in modo qualitativo e quantitativo:

A — dei corpi grassi;

B — dell'acqua fisiologica;

C — della materia colorante;

D — dei corpi proteici;

E — Dei sali;

è appunto il metodo fisiologico completo d'analisi del giallo d'ovo metodo che io esporrò.

Metodo fisiologico d'analisi del giallo d'ovo.

Per lo spazio di 7 o 8 anni io ho impiegato cinquemila gialli d'ovo freschi per le varie ricerche chimiche.

1. Tremila gialli sono serviti per le ricerche preliminari e per trovare un metodo sicuro e semplice.

3. Cinquecento gialli sono stati impiegati per lo studio delle ceneri.

3. Quattrocento cinquanta gialli per lo studio dei vari solventi.

4. Mille e cinquata rossi per lo studio di controllo.

Io esporrò il metodo di controllo seguito nelle estrazioni di questo ultimo quantitativo di mille e cinquanta gialli.

Metodo. — Si separano diligentemente i gialli dal bianco di 1050 ova freschissime. I gialli riuniti venti perventi sono pestati in un mortaio per distruggere le membrane che li inviluppa e per rendere la massa omogenea. Questa massa giallastra e fluida che si può travasare da un recipiente in un altro, è versata in un flaccone di 15 litri.

Si ripete questa stessa operazione con le altre ova, avendo cura di distribuire la massa in tre flaconi di 15 litri ciascuno, in modo

che ciascun flaccone contenga 350 gialli. L'operazione dovrà effettuarsi in una sola giornata.

In ciascun flacone si aggiunge un litro per volta di solfuro di carbonio purissimo e neutro, e si agita spesso il flaccone in modo che la massa si compenetri del solfuro. Ciascuna addizione di solfuro di carbonio dovrà essere seguita da agitazione dei vari flacconi fino a che questi flacconi siano del tutto ripieni di solfuro. Circa 30 litri di solfuro sono sufficienti per riempire i tre flacconi, i quali dovranno essere conservati all'oscuro.

La massa giallastra in contatto col solfuro perde l'aspetto fluido e si trasforma in una massa compatta (ms) che lentamente con 15 o 30 giorni si raccoglie nella parte superiore dei flacconi. mentre nella parte inferiore si raccoglie il solfuro colorato in rosso-giallastro. Con sifone si separa lo strato solfocarbonico inferiore; nei flacconi si aggiunge una nuova quantità di solfuro, e si ripete così varie volte questa operazione fino a che il solfuro aggiunto resta incoloro.

Tutte le soluzioni solfo-carboniche riunite formano la frazione solfocarbonica A.

Frazione A: principii solubili nel solfuro di Carbonio.

Malgrado il contatto prolungato con il solfuro di carbonio la massa (ms) non si decolora completamente, nè perde del tutto i corpi grassi.

L'esperienza ha dimostrato che anche se si secca a 110^0 gradi una porzione di questa massa (ms) e se si tratta con cloroformio, benzina, etere, alcool, e con solfuro di carbonio, giammai si ottiene un residuo del tutto sprovvisto di corpi grassi.

Questa difficoltà di separare dall'ovovitellina le ultime tracce di corpi grassi ha fatto ammettere la presenza di una lecitina combinata. Infatti se l'ovovitellina è stata degrassata in modo imcompleto, se viene sottoposta alla saponificazione baritica si trova sempre fra i prodotti della decomposizione l'acido fosforico, acidi grassi, e glicerina.

L'insieme di questi prodotti della saponificazione del residuo insolubile incompletamente degrassato, ha potuto, a giusta ragione far ammettere l'esistenza di una lecitina combinata. Ma se con un me-

todo appropriato si giunge a separare dalla massa (ms) le ultime traccie di corpi grassi, si può facilmente constatare l'assenza della lecitina combinata.

Il solfuro di carbonio penetrando nei gialli li gonfia a dismisura, ma non arriva a scacciare l'acqua fisiologica in essi contenuta. Se una piccola parte d questa massa gonfiata dal solfuro di carbonio si secca alla stufa, l'acqua fisiologica viene eliminata, però i sali e i principi solubili in essa contenuti formano con il residuo dei composti insolubili, che solo con l'idrolisi acida a caldo o con la saponificazione si giunge a scindere.

Per togliere la massa (ms) le ultime traccie di corpi grassi, è necessario procedere come segue:

Si aggiunge nei flacconi, dopo aver estratto con il sifone le ultime porzioni di solfuro di carbonio un eccesso di alcool a 95° e si agitano i flacconi. Si constata allora che la massa (ms) diviene granulosa, perde il suo aspetto compatto e si riunisce al fondo dei flacconi, mentre l'alcool cambia di titolo (76°) e si colora in giallo. Si separa per decantazione questa quantità di alcool, e si aggiunge ancora alcool in flacconi fino a tanto che l'ultima quantità di alcool aggiunto resti incoloro. Si agitano allora con violenza i flacconi e si getta il loro contenuto su dei grandi filtri. I flacconi si lavano con alcool, che si aggiunge ai filtri. Sui filtri resta una massa granulare giallastra. Tutte le porzioni alcooliche sono riunite e lasciate qualche tempo in riposo. Si constata allora che la soluzione alcoolica si divide in due strati cioè l'uno inferiore (a) di piccola mole o strato solfocarbonico, e l'altro superiore (b) o alcoolico molto voluminoso. Si separano tra loro questi due strati. Il solfuro di carbonio dello strato inferiore (a) è distillato e il residuo sciolto in piccola quantità di S^2, filtrato, è aggiunto alla frazione solfo-carbonica A.

Malgrado la separazione dei due strati, l'alcool conserva ancora disciolta una certa quantità di CS^2 che conviene eliminare con la distillazione. L'alcool privato delle ultime traccie di CS^2 è evaporato dolcemente a bagno maria ad una temperatura di 51-55° centigrati. Il residuo, eliminato l'alcool, forma una massa pastosa e molle, che ripresa con cloroformio si divide in tre strati: uno inferiore (e) cloroformico, uno superiore acquoso (f) ed uno intermedio solido e bianco (g). Si filtra, sul filtro resta lo strato solido bianco. Il filtrato for-

mato dello strato inferiore cloroformico e dello strato superiore acquoso si separano con l'ampolla a rubinetto. Il cloroformio dello strato (e) è distillato, il residuo ripreso con CS^2 in cui si discioglie completamente filtrato, è aggiunto alla frazione solfocarbonica A.

Lo strato acquoso (f) forma la frazione B, rappresentata dall'acqua fisiologica in cui erano disciolti i sali e i principi fisiologici.

Lo strato intermedio (g) solido e bianco, restato sul filtro forma la frazione C o principi coagulati dall'alcool, i quali sono rappresentati da una albumina speciale che io chiamo paravitellina.

La grande massa, granulosa, giallastra che fu sfruttata prima con il CS^2 poi con l'alcool, separata di filtri è stesa in bacinelle di porcellana ed esposta ad una corrente d'aria per eliminare il solfuro di carbonio e l'alcool. La massa privata così delle ultime tracce di CS^2 e ripresa parecchie volte con un miscuglio di alcool ed etere fino a che l'ultima quantità di alcool etere resti incoloro.

Si separa con filtrazione il residuo bianco o ovovitellina dell'ultimo alcool-etere impiegato. Le soluzioni alcool-eteree sono riunite filtrate, ed evaperate, il residuo sciolto nella minima quantità di CS^2 si aggiunge alla frazione A.

Il residuo bianco, seccato nel vuoto, forma la frazione D (ovovitellina) o residuo insolubile in tutti i solventi neutri.

Tale residuo è del tutto sprovvisto di ogni traccia di corpo grasso,

La soluzione solfocarbonica (frazione A) non si può conservare a lungo senza qualche pericolo: si possono anche depositare cristalli di solfo se il solfuro impiegato non era chimicamente puro.

Si elimina con la distillazione la maggior parte del solfuro, e si elimina il restante solfuro con una corrente d'aria secca. Eliminato tutto il solfnro si ottiene un residuo liquido giallastro oleoso. Tale residuo oleoso che contiene disciolta una piccola quantità di principii solidi è sciolto in una piccola quantità di benzina pura (senza tiofene) e filtrata.

Si elimina la benzina con la distillazione e il residuo liquido si ridiscioglie completamente in etere. La soluzione eterea è filtrata, e può conservarsi lungamente senza alcun timore di alterazione.

Così dalla prima soluzione solfocarbonica si passa ad una soluzione benzinica e da questa ad una soluzione eterea definitiva.

Breve: il giallo d'ovo sottoposto all'azione del solfuro di carbo-

nio che toglie il 75 % dei grassi, dell'alcool che toglie per disidratazione, l'acqua fisiologica con i sali e i principii in essa contenuti dell'alcool etere che toglie la parte residuale dei corpi grassi e dell'acqua fisiologica, ha dato quattro frazioni di cui due solide e due liquide, cioè:

I. *Una frazione A*, eterea, neutra che contiene l'insieme dei corpi grassi con i principii e sali in essi disciolti o sospesi.

II. *Una frazione B*, acquosa neutra, che contiene l'acqua fisiologica dei gialli con i sali e i principi che in essa erano disciolti.

III. *Una frazione C*, solida, neutra, insolubile in tutti i veicoli neutri, coagulata dall'alcool o paravitellina.

IV. *Una frazione D*, solida, neutra, o ovovitellina, insolubile in tutti i veicoli neutri sprovvista di ogni traccia di grassi.

Il giallo d'ovo è liquido, l'ovitellina coagulata dai solventi usati è separata allo stato solido. Probabilmente l'ovovitellina si trova sciolta nei corpi grassi. Se i grassi nei gialli rappresentano un mezzo di soluzione d'altri principi, è probabile che certi solventi neutri neutri (CS^2 clorof. ecc.) separando i grassi separino nello stesso tempo quei principi o sali che i grassi tenevano sciolti oppure sospesi, e di cui i solventi neutri non hanno alterato lo stato fisico.

I solventi neutri provocando la coagulazione dell'ovovitellina favoriscono la separazione integrale di questa albumina.

Se i grassi del giallo d'ovo rappresentano un mezzo naturale di soluzione, è opportuno cominciare lo studio delle frazioni (B), (C), (D). prima di intraprendere lo studio della frazione eterea (A). Perchè se nelle frazioni (B), (C), (D) si troveranno alcuni principi e alcuni sali che si ritroveranno poi nella frazione (A), sarà allora facile concludere che i grassi tengono sciolti o sospesi tali principi e tali sali che il metodo d'estrazione usato non permette di separare dai grassi.

Se poi con i metodi semplici, come la dialisi si potranno dai grassi separare i principi o i sali che essi tengono disciolti o sospesi si sarà cosi risolto il problema che i grassi del giallo d'ovo sono dei veicoli fisiologici capaci di tenere sciolti o sospesi dei principi e dei sali allo stato di pura e semplice soluzione o sospensione, non già allo stato di pretesa combinazione.

Si avrà così la prova che le lecitine sono dei miscugli e per

giungere a tale dimostrazione occorreva l'analisi completa del giallo d'ovo.

I. — Stadio delle frazioni solide.

Frazione D: Ovovitellina.

Questa frazione è formata di una proteina neutra, bianca granulosa, sprovvista di ogni traccia di grassi, insolubile in tutti i veicoli neutri o ovovitellina.

L'ovovitellina è stata considerata o come una lecito-albumina, come una nucleo-albumina. L'ovovitellina non è nè una lecito-albumina, nè una nucleo-albumina.

Ecco le prove:

1° Assenza di lecitine combinate.

100 gr. gr. d'ovovitellina pura, sottoposti a b. m. per 72 ore all'idrolisi cloridrica 5 per 100 danno una parte liquida (a) e una parte solida (b) che si separa per filtrazione.

La parte insolubile (b) seccata alla stufa a 37° C. è successivamente trattata con etere e cloroformio.

Evaporando questi solventi non si ottiene la minima traccia di acidi grassi o di corpi grassi.

Questa stessa parte (b) privata dell'etere e del cloroformio è trattata a caldo con alcool a 95°, il quale evaporando nel vuoto non lascia alcun residuo di glicerina.

Si agita con etere il liquido ridotto di volume, si separa l'etere, la quale evaporandosi non lascia alcun residuo di grassi o di acidi grassi. Il liquido privato di etere, è addizionato di alcool che vi precipita un corpo albuminoideo, che si separa con filtrazione. Nel liquido alcoolico, dopo la distillazione dell'alcool non si ottiene alcun precipitato di colina aggiungendovi cloruro di Platino. La massa bruna (b) trattata successivamente con alcool di etere non cede a questi solventi la minima traccia di acidi grassi o di grassi.

100 gr. di ovovitellina sottoposti all'idrolisi cloridrico 5 % e 10 % altri 100 gr, grammi di ovovitellina sottoposti all'idrolisi cloridrica 15 % hanno dati gli stessi risultati, cioè assenza completa fra i prodotti di sdoppiamento di acidi grassi, di glicerina, di colina.

Se invece di sottoporre l'ovovitellina all'idrolisi cloridrica di più in più concentrata, si sottopone alla saponificazione baritica non si trovano tra i prodotti di sdoppiamento nè la glicerina, nè gli acidi grassi nè colina.

Inoltre dall'esame delle ceneri dell'ovovitellina è risultato che la totalità del fosforo si trova allo stato di acido fosforico unito con il calcio, cioè allo stato di fosfato tricalcico.

Così non potendosi in alcun modo dall'ovovitellina purissima, priva di grassi, ottenere sia con la saponificazione baritica, sia con l'idrolisi acida di più in più concentrata i prodotti dello sdoppiamento della lecitina si deve concludere all'assenza completa di lecitine combinate, le quali furono ammesse solo perchè i metodi difettosi di estrazione adoperati non permisero di separare completamente i grassi dall'ovovitellina.

B. Assenza di nucleo-proteidi.

Per ammettere l'esistenza di un nucleo-proteide occorre che tale proteide contenga il fosforo come fosforo organico. Dallo studio che io ho fatto di vari principi biologici che contengono fosforo, mi è risultato che questi principi contengono nello stesso tempo delle ceneri fosfatiche.

Se questi principi biologici più o meno ricchi di fosforo si sottopongono all'idroli cloridrica o solforica di più in più concentrata, si osserva che il residuo insolubile perde la totalità del fosforo esattamente quando non fornisce più ceneri. Si ammette che un tessuto trattato a freddo con una soluzione 1 per 100 di acido cloridrico abbandona la totalità della combinazione minerale del fosforo. Se il residuo si tratta a caldo con una soluzione 5 per 100 di acido cloridrico abbandona la totalità della combinazione coniugata del fosforo (acido glicerofosforico).

Infine si deve ritenere come fosforo organico tutto il fosforo residuale che il tessuto non ha ceduto all'acido cloridrico 5 per 100 a caldo.

Questa distinzione è del tutto fantastica. Un tessuto che sia trattato successivamente con acido cloridrico 1 e 5 per cento non cede la totalità del proprio fosforo. Infatti se dopo aver sottoposto tale tes-

suto all'azione 1 e 5 per cento di acido cloridrico se ne fanno le ceneri, si trova sempre che le ceneri contengono fosforo (fosfati).

Converrebbe piuttosto dire: Un tessuto più o meno ricco di fosforo, sottoposto all'azione successiva dell'acido cloridrico 1 e 5 per cento fornisce un residuo privo di cèneri. Il fosforo che si trova in questo residuo che non dà ceneri è fosforo organico. Ma l'esperienza prova che un tessuto sottoposto a caldo all'azione degli acidi di più in più concentrati perde la totalità del fosforo, esattamente quando il residuo insolubile non fornisce più ceneri.

L'ovovitellina contiene da gr. 0,50 a gr. **0,60** per cento di fosforo, e queslo fosforo si ritrova integralmente nelle ceneri allo stato di fosfato tricalcico.

L'ovovitellina sottoposta a dialisi semplice. o a dialisi acida, abbondano traccie minime di fosforo.

L'ovovitellina à una proteina fosfatica, il fosfato tricalcico insolubile che contiene si deposita nella gelatina delle ossa del pollo tutte le volte che l'uovo sottoposto ad un periodo di incubazione dà origine ad un nuovo essere. E' conosciuto da antiche analisi che il biancô d'ovo è quasi privo di fosforo, quindi la totalità del fosforo insolubile dell'ovovitellina migra dal giallo verso le ossa del pollo, qaando le ossa sono in via di formazione.

Frazione C.

Questa frazione è formata da un'albumina coagulata dall' alcool o paravitellina, ottenuta come si è detto pag.

La paravitellina è solubile in acqua, e precipita con alcool, solfato di magnesia e salfato di ammonio. La soluzione acquosa non si coagula con il calore.

La paravitellina presenta tutti i caratteri di un'albumina, la cui analisi elementare ha dato:

C = 54,54 ; H = 7,57 ; N = 12,75 ; S = 0,72 ; O = 24,47 ; Ph = 00.

Se si fa una estrazione del giallo d'ovo con etere ed acqua, nell'acqua si trova la paravitellina con tutti i caratteri indicati.

II. — Studio delle frazioni liquide.

Frazione B.

Questa frazione è colorata in giallo. Essa è formata di una materia colorante e del cloruro di sodio. Si riduce a bagno-maria la frazione B a piccolo volume. Si aggiunge per ciascun volume del liquido concentrato 30 volumi di alcool assoluto, e si ha un precipitato bianco, cristallino. che si separa con filtrazione. Questo precipitato è formato dal cloruro di sodio.

Si evapora l'alcool dalla soluzione acquosa il residuo si riprende con la minima quantità di acqua distillata in cui si discioglie completamente. A questa soluzione si aggiunge l'acetone che precipita il cloruro di sodio che si separa con filtrazione. Si distilla l'acetone, il residuo si riprende con una piccola quantità di acqua in cui aggiunge l'acetone.

Si separa il precipitato di cloruro di sodio. Si distilla l'acetone e il residuo si riprende con acqua e si riprecipita con acetone fino a che l'ultima soluzione acquosa sia del tutto priva di cloruro di sodio (assenza di precipitazione con nitrato d'argento, o analisi spettrale).

L'ultima soluzione acquosa « giallo » priva di cloruro di sodio, si evapora nella stufa a 37° o nel vuoto e si ottiene una polvere gialla che è la materia colorante del giallo d'ovo cioè l'ovocromina.

L'ovocromina è vagamente cristallina, inodora, di sapore insipido, Essa è igroscopica, insolubile in alcool, acetone, benzina, cloroformio. ma solubile nel proprio peso d'acqua distillata e nei corpi grassi. Un centigramma d'ovocrimina colora in giallo 100 cm. di acqua distillata.

Le soluzioni di ovocromina colorano in giallo la carta, e la cartapecora.. L'ovocromina non possiede una banda d'assorbimento e verso 271° si carbonizza senza fondere. Essa è leggermente acida, non fornisce la reazione del biureto, delle albumine e dei peptoni. E' decolorata dall'acqua ossigenata, e non è attaccata a freddo dalle soluzioni concentrate di acidi o di basi. Le soluzioni acquose d'ovocromina non sono precipitate dal bicloruro di platino, ma si ha un precipitato se vi si aggiunge alcool.

L'ovocromina contiene ferro, ma non contiene solfati o fosfati, lascia traccie di ceneri in cui ho creduto riscontrare l'allumina.

L'analisi elementare è la seguente:

C=46,60; H=6,70; N=8,08; S=1,60; Fe=0,235; O=40,785=Ph=00

L'ovocromina può essere separata anche con la polidialisi.

La polidialisi si ottiene sovrapponendo 2 o 3 dializzatori. Nel primo dializzatore si pone la materia disciolta, negli altri dializzatori e nel cristallizzatore l'acqua distillata (1).

Si cambia l'acqua dei vari dializzatori e del cristallizzatore tante volte fino a che la soluzione del primo dializzatore non dia più la reazione dei cloruri.

La soluzione del 1° dializzatore si pone alla stufa a 37 e si ottiene una polvere gialla, ovocromina, del tutto identica all'ovocramina separata con l'acetone.

Studio della Frazione A.

Questa frazione contiene i corpi grassi, i principii i sali che possono trovarsi sciolti o sospesi nei grassi.

Si aggiunge alla soluzione eterea (A) un eccesso di alcool a 95 e si precipita un corpo vischioso, che si separa con decantazione. Il precipitato è ridisciolto in una piccola quantità di etere e riprecipitato con alcool.

La soluzione alcoolica che contiene un poco di etere è decantata, e il precipitato ridisciolto in piccola quantità di etere è nuovamente precipitato con alcool. Si ripete così tante volte l'operazione fino a che l'ultima soluzione alcoolica sia incolora.

La frazione eterea primitiva (A) si è divisa con trattamenti alcoolici successivi in due parti, l'una (A') rappresentata dal precipitato sciolto in etere, e l'altra (B') dalle soluzioni alcooliche con etere.

Si distilla l'etere della soluzione alcoolica (B') e l'olio che si deposita, separato, disciolto in piccola quantità di etere è aggiunto alla frazione (A'). Questa frazione (A') formata come si è detto del precipitato alcoolico sciolto in etere, si raffredda a zero. Si hanno due strati ben distinti l'uno solido e l'altro liquido che si separano con filtrazione.

(1) Vedere la figura: Comptes Rendus voi. 154, p. 1726, 17 iuiu 161: La matiére colorante du joune d'ocuf ou ovochromina.

Il corpo liquido insolubile in alcool è l'olio d'ovo, che purificato con il nero animale, o con una soluzione di acido cloridrico 1 per 1000 è del tutto privo di azoto, di fosforo, di solfo e di ceneri.

Questo olio ha dato all'analisi :

$$C=76,55 ; H=11,95 ; O=11,80$$

composizione che di molto si avvicina a quella della trioleina.

Il corpo solido è solubile in alcool a caldo ma precipita a freddo sotto forma gelatinosa. Questo corpo purificato con cristallizzazioni successive dell'alcool bollente è bianco, cristallino, privo di azoto, fosforo, solfo e ceneri, fonde a 70,71.

L'analisi elementare ha dato:

$$C=76,20 ; H=12,20 ; O=16,20$$

Io ho identificato questo corpo con la tristearina di cui ha il punto di fusione.

La tristearina e l'olio d'ovo sottoposti alla saponificazione potassica hanno dato rispettivamente acido stearico, acido oleico e glicerina, secondo i rapporti teoretici.

L'alcool della soluzione alcoolica, priva di ogni traccia di olio, evaporato, lascia un residuo molle giallastro. Una parte di questo residuo, sciolto in etere non deve dare alcun precipitato con alcool, perchè altrimenti indicherebbe che l'olio non è stato del tutto eliminato.

Il residuo giallatro, molle, è disciolto in piccola quantità di etere. Si aggiunge acetone e si ha un precipitato abbondante vischioso, probabimente l'antica materia vischiosa di Gobley. Questo precipitato, lavato parecchie volte con acetone, sciolto in etere è raffreddato a zero.

Si deposita con il raffreddamento un principio che si separa con filtrazione. Questo principio, che io chiamo ovina, è neutro, le ceneri sono un poco acide, contiene Az, Ph e S; fonde a 180° e ha dato alla analisi :

$$C = 64;80 ; H = 11,30 ; N = 3,66 ; Ph = 1,35 ; S = 0,40 ; O = 18,49$$

L'ovina mischiata forse con tristearina fu intravista da Gobley che identificandola con l'aeido carebrico di Frenuy, l'ha chiamata cerebrina.

Evaporato l'etere da cui si è tolta con filtrazione l'ovina, rimane una massa molle. giallastra quasi gelatinosa conosciuta sotto il nome di lecitina.

L'acetone che ha servito a precipitare il miscuglio di lecitina ed ovina è distillato. Il residuo molto giallo. sciolto in etere, per raffreddamento abbandona un deposito che si separa per filtrazione.

Questo deposito è formato dalla quasi totalità della colesterina.

La colesterina purificata con la saponificazione potassica è bianca. cristallina fonde a 145°, solubile in etere, cloroformio, benzina. La colesterina ha dato all'analisi elementare:

$$C = 83,44 \; ; \; H = 11,84 \; ; \; O = 4,72$$

La colesterina si colora in rosso in contatto con l'acido solforico.

Separata con filtrazione la totalità della colesterina, resta una soluzione alcoolica molto gialla, conosciuta con il nome di lipocaomo o luteina.

Così la frazione A dopo eliminazione completa dell'olio, della tristerina, dell'ovina e della colesterina ha dato due miscugli che si debbono ancora esaminare cioè il miscuglio I, o pretesa lecitina, il miscuglio II lipocromo o luteina.

I. Miscuglio lecitinico.

I corpi grassi si dividono in due gruppi: 1° grassi glandolari o lipoidi, 2° grassi non glandolari o somatici. I grassi somatici sono formati di tristearina, e di oleostearina insolubili in alcool. I grassi glanduluri, solubili in alcool sono formati di tripalmitina e di oleopalmitina che contengono allo stato di semplice soluzione dei principii azotati (cromatine) e dei fosfati alcalini che si possono separare facilmente senza alterare la costituzione dei corpi grassi.

La tristearina e l'olio d'ovo si separano nel modo indicato. Il miscuglio solubile in alcool, ottenuto con l'aggiunta di acetone nella soluzione eterea dell'estratto completo dei gialli (soluzione eterea privata dell'olio e della stearina) è costituito di tripalmitina, oleopalmitina, ovreromina e fosfati che si separano tra loro inalterati. Tale miscuglio, o materia viscosa è generalmente conosciuto con il nome di lecitina.

La pretesa lecitina fonde a 150° inalterata, e brunisce leggermente.

Cento grammi di lecitina danno gr. 7,982 di ceneri, di cui gr. 7,634 di ceneri solubili, e gr. 0,348 di ceneri insolubili.

Le ceneri solubili contengono Ph = 21 %; Sodio, Potassio, Magnesio e traccie di calcio.

Le ceneri insolubili contengono: fosforo, traccie di calcio, traccie di ferro (Fe = gr. 0,09 %) traccie di silicio, e traccie dubbie di allumina.

L'analisi elementare della pretesa lecitina ha dato:

C = 69,95 ; H = 11,18 ; N = 3,63 ; Ph = 2,40 ; S = 0,53;
Fe = 0,09 ; O = 12,22 = Ceneri = 8.16 %.

Ho poi eseguite le analisi di 2 lecitine commerciali diverse.

La prima ha dato: punto di fusione 150°).

C = 68,15 ; H 11,75 ; N = 2,85 ; Fh = 2,45.
S = 0,33 ; O = 14,47 ; Ceneri = 6,88 e Fe.

La seconda ha dato: (punto di fusione 130).

C = 66,42 , H = 11,25 ; N = 2,61 ; Ph 2,71 ;
S = 0,38 ; O = 16,33 ; Ceneri 7,11 e Fe.

Non deve recare meraviglia se le lecitine commerciali diano una minore quantità di ceneri. Tutte le lecitine commerciali contengono quale più quale meno sempre l'olio che i commercianti non hanno saputo eliminare completamente.

Che la pretesa lecitina sia un miscuglio, si può provare con tre metodi diversi di cui l'uno chimico, l'altro fisico e il terzo fisiologico.

I. Metodo o metodo chimico. — Un corpo grasso sottoposto all'idrolisi, all'alcoolisi, e alla cloroformolisi acida (H^2SO^4 cinque o dieci per cento) per lo spazio di cinque ore a bagno-maria, non dà alcuna traccia di glicerina, ma abbandona alla soluzione acida i principii azotati (cromatine) e i fosfati che poteva tenere in soluzione oppure sospesi.

Cento grammi della pretesa lecitina si sottopongono per 5 ore a bagno-maria all'idrolisi cloridrica (acqua mille grammi, HCl due centimetri cubici). Tre litri d'acqua e 6 centimetri cubici di HCl ba-

stano a decolorare completamente 100 gr. di questa lecitina. I grassi, privati della totalità dell'azoto e del fosforo, privato delle traccie di HCl con lavaggi all'acqua calda, danno, per cristallizzazioni frazionate nell'alcool metilico, la tripalmitina mischiata con olio.

La tripalmitina fonde a 59°: ha l'aspetto di piccole sferule, è bianca, priva di azoto di Ph, di S e di ceneri.

L'analisi elementare è la seguente:

$$C = 76,30 ; A = 11,80 ; O = 11,90.$$

Saponificata con potassa alcoolica:

(potassa gr. 60 alcool 1000 cm^3) fornisce acido palmitinico).
$$(C = 75,53 ; H = 12,09 ; O = 12,38).$$
e glicerina.

Il miscuglio lecitinico è più rapidamente decolorato se è sottoposto per 5 ore a bagno-maria all'alcoolisi e all'idrolisi solforica 0,50 per cento.

Non si può mai constatare la minima traccia di glicerina o di acido glicerofosforo.

Sottoponendo il miscuglio lecitinico, cioè la pretesa lecitina all'idrolisi cloridrica (0,50 %) o solforica (0,50 %) per cinque ore al bagno-maria si ottiene un liquido. Si filtra; i grassi restano sul filtro. Il liquido acido si concentra nella stufa a 37° e si riprende con alcool assoluto, il quale evaporato, non lascia alcun residuo di glicerina.

II. Metodo o metodo fisico. — (Duecento grammi della pretesa lecitina si sciolgono in un eccesso di etere. Questa soluzione è sottoposta per due settimane alla dialisi. avendo cura di rinnovare spesso le acque del cristalizzatore e di sostituire nel dializzatore con nuove quantità di etere, l'etere che si evapora.

Le acque del dializzatore si colorano in giallo e contengono fosfati alcaalini e ovocromina senza la minima traccia di glicerina. Sul dializzatore resta la tripalmitina e l'oleopalmitina.

III. Metodo. Metodo fisiologico. — 500 grammi della pretesa lecitina si sciolgono in 1500 cm^3 di alcool metilico a 95° e vi si aggiunge acqua fino ad avere un leggero intorbidamento. Si raffredda a zero la soluzione. Si forma un precipitato vischioso, che separato con decantazione dalla soluzione idrometilica, si scioglie completamente in etere (M).

L'alcool metilico è distillato, il residuo liquido, ripreso con etere, si divide in due strati. l'uno inferiore acquoso (p) e l'altro superiore (r).

Si separano i due strati fra loro, lo strato acquoso (p) forma la soluzione acquosa N e lo strato superiore etereo si aggiunge alla soluzione eterea M.

L'etere della soluzione M è distillata, il residuo sciolto in alcool metilico.

Su questa soluzione metilica così come sulle soluzioni metiliche successive si ripetono le manipolazioni sopra indicate fino a che l'ultima soluzione metilica raffreddata a zero, dia un precipitato oleoso, che sciolto in etere, formi la frazione etere (M'). L'alcool metilico dell'ultima soluzione idrometilica, privato del precipitato oleoso, è distillato ; il residuo ripreso con etere fornisce i due strati indicati di cui lo strato acquoso è aggiunto alla soluzione (N) e lo strato etereo alla soluzione M',

Così il miscuglio lecitinico, sottoposto a lavaggi ripetuti con acqua in alcool metilico, ha finito con dare due frazioni distinte di cui l'una (M') eterea, l'altra (N) acquosa.

Per togliere alla soluzione eterea (M') le ultime traccie di Ph e di Az, conviene aggiungere a ciascun volume della soluzione eterea (M') venti volumi di etere. Si forma così un precipitato insolubile (Ph = 3,48 per 100) costituito d'ovocromina e di fosfati alcalini.

Si distilla l'etere dell'ultima soluzione privata del detto precipitato di ovocromina e fosfati. Il residuo si riprende con alcool metilico assoluto, e in breve tempo si deposita la tripalmitina analoga a quella separata con il primo metodo (metodo chimico) e l'oleopalmitina.

La frazione acquosa N (Ph = 4,98 per 100) si abbandona alla stufa a 37° e si ottiene l'ovocromina e i fosfati alcalini.

In nessun momento delle manipolazioni indicate con i 3 metodi descritti si ottiene la minima traccia di glicerina.

II. Miscuglio II lipocromo o luteina.

Il miscuglio « detto lipocromo o luteina » sottoposto al metodo chimico e al metodo fisico indicati per scindere i componenti della

pretesa lecitina fornisce: ovocromina, fosfati alcalini, tripalmitina, oleopalmitina e colesterina.

La colesterina si deposita da una soluzione alcoolica di lipocromo col tempo, ciò lascia credere che sia fantastica la supposizione che la colesterina si trovi nel giallo d'ovo a'io slato di etere. E' più probabile che la colesterina si trovi nel giallo d'ovo allo stato liquido, disciolto nei grassi, e che solidificandosi precipiti.

Separazione quantitativa dei principii contenenti nel giallo d'ovo.

Quantitativo dei gialli adoperati N. 1050 peso kg. 19,290.

Ovovitellina	Kg.	4,000	= gr. 20,73 %
Paravitellina	»	0,145	= gr. 0,73 %
Olio d'ovo (17,31 %)	»	3,330	= gr. 21,09 %
Olio d'ovo e tristearina (3,78 %)	»	0,730	
Ovina	»	0,015	= gr. 0,078 %
Colesterina	»	0,195	= gr. 10,01 %
Ovocromina	»	0,040	= gr. 0,20 %
Miscuglio lecitinico { tripalmitina oleopalmitina ovocromina fosfati (Na, K, Mg e traccie di fosfato tricalcico)	»	1,250	= gr. 9,48 %
Miscuglio lipocromo o luteina { tripalmitina oleopalmitina ovocromina colesterina liquida fosfati (Na, K, Mg e traccie di fosfato tricalcico)	»	0,380	= gr. 1,96 %
Cloruro di sodio	»	0,060	= gr. 1,96 %
Acqua fisiologica per differenza	»	9,142	= gr. 47,45 %

Caratteri differenziali fra l'acido glicerofosforico e i fosfati solubili.

1° L'acido glicerofosforico a 100° si sdoppia in acido fosforico e glicerina.

La lecitina è neutra a 150° fonde inalterata.

2° Se si fanno le ceneri dell'acido glicerofosforico, distrutta la glicerina, il residuo, ripreso nella minore quantità possibile di acqua. non precipita nè con l'alcool, nè con l'acetone, nè con il cloruro di oro, nè con il cloruro di platino, nè con il cloruro di cadmio.

Se si fanno attentamente le ceneri della lecitina, distrutti i grassi, il residuo bianchissimo, sciolto in poca acqua precipita con alcool, acetone, cloruro di platino, cloruro di oro e cloruro di cadmio. Anzi, il cloruro di cadmio non precipita nessun sale eccetto i fosfati,

Così quando Diaconow e Strecker aggiunsero nell'estratto etereo-alcoolico del giallo d'ovo il cloruro d'oro, o il cloruro di platino precipitarono i fosfati mischiati con i corpi grassi.

Così quando nella preparazione industriale della lecitina si aggiunge all'estratto etereo alcoolico dei gialli il cloruro di cadmio si precipitarono i fosfati con i corpi grassi.

Per sostenere infine la presenza dell'acido glicerofosforico nel giallo d'ovo e nelle strutture biologiche animali e vegetali è necessario che tale acido, previa l'eliminazione dei corpi grassi, sia isolato con i veicoli neutri, non già con la saponificazione baritica o potassica dei tessuti.

Riassunto sui metodi d'analisi del giallo d'ovo.

Siccome si potrebbe ritenere che cominciando l'analisi del giallo d'ovo con solventi neutri diversi si possa arrivare a risultati diversi, così io ho usato nell'analisi del giallo d'ovo tutti solventi neutri conosciuti.

1° L'analisi del giallo d'ovo può cominciarsi con un liposolvente: (solfuro di carbonio, cloroformio, etere di petrolio ecc.). In questo caso il 75 per cento dei corpi grassi passa nel solvente adoperato.

Si distilla il solvente e si riprende il residuo con solfuro di carbonio in cui si scioglie completamente. (Frazione A).

Il residuo insolubile si tratta con alcool-etere fino a che l'ultimo alcool-etere adoperato sia incoloro. Si ottiene una soluzione colorata ed un residuo bianco l'ovovitellina. L'alcool-etere si distilla, il residuo si riprende con cloroformio. Si hanno due strati: uno superiore acquoso (a) uno inferiore (b) cloroformico. Il cloroformio è di-

stillato, e il residuo ripreso con solfuro di carbonio si aggiunge alla frazione solfocarbonica (A).

Operando su questa frazione solfocarbonica come ho indicato, si separano i vari principi. Operando sullo strato acquoso come ho indicato si separano i vari principi.

L'analisi del giallo d'ovo può principiarsi con un ossisolvente (alcool, acetone). In questo caso l'analisi è sempre incompleta perchè non si può separare la paravitellina.

L'alcool e l'acetone disidratano profondamente il rosso d'ovo, coagulano le albumine, e si colorano profondamente.

Nelle soluzioni alcooliche o acetoniche si trovano: traccie di olio e tristearina, ovocromina, cloruro di sodio, acqua fisiologica, colesterina, miscuglio lecitinico e lipocromico, fosfati alcalini.

Il residuo incoloro ripreso con etere o cloroformio si divide in due parti una parte insolubile in questi solventi formata dall' ovovitellina e una parte solubile in questi solventi.

La parte solubile, dopo distillazione del solvente è in massima parte costituito da olio d'ovo e tristearina, miscuglio che alcuni hanno brevettato col nome di lecitina.

Se i solventi usati per l'analisi del giallo d'ovo sono evaporati nel vuoto, si ottengono gli stessi prodotti non ossidati, cosi si può ottenere dell'olio d'ovo del tutto incoloro.

La migrazione fisiologica dei componenti del giallo d'ovo.

L'analisi fisiologica eseguita con la più scrupolosa attenzione ha permesso di isolare allo stato preesistente quasi tutti i principi e i sali del giallo d'ovo. Tale analisi concorda con la migrazione fisiologica degli stessi principi e sali allorchè l'ovo sottoposto all'incubazione dà origine ad un nuovo essere. E' conosciuto che il pollo si sviluppa completamente dal bianco e che dal giallo i tessuti in via di formazione prendono i materiali nutritivi necessari.

Cosi i grassi somatici, olio e stearina si depositano nella cute e nelle ossa del giovane pollo, i lipoidi (tripalmitino e oleopalmitino) nelle glandole.

L'ovina che si avvicina per la sua costituzione alla cerebroina si depositerà con la colesterina nel tessuto nervoso.

L'ovocromina prenderà parte alla formazione della materia colorate della sostanza grigia.

Il cloruro di sodio prenderà parte alla formazione dei liquidi interstiziali e dei sieri, i fosfati alcalini si depositeranno nei vari liquidi e tessuti. I fosfati insolubili migreranno dal giallo d'ovo e unendosi all'osseina formeranno lo scheletro.

L'ovovitellina, la paravitellina serviranno di alimentazione al pollo.

Se al 22° giorno si apre la cavità addominale dei piccoli polli, si trova nel cavo peritoneale una massa giallastra che contiene il terzo di tutti i componenti del giallo d'ovo. Questa massa giallastra in connessione con l'intestino tenue nutre il pollo nei due giorni che generalmente passano prima che esso cominci a beccare gli elementi.

Il pollo si è adunque sviluppato con i soli due terzi dei componenti del giallo d'ovo, il che prova che la pretesa lecitina di cui si è tanto scritto circa lo sviluppo dei tessuti, sarebbe quasi inutile allo stesso pollo, che per svilupparsi ne ha utilizzato solo i due terzi.

Storia della colina e della nevrina.

Io credo che in nessuna questione scientifica esista una così grande confusione ed un insieme d'errori come nella storia della colina e della nevrina, storia che io esporrò in succinto.

Strecker isolò dalla bile del porco (Comptes Rendas t. 52 pagina 1270-1861) una base che chiamò colina che egli comparò con le basi ossigenate scoperte da Wurtz cui assegnò la formula $C^8H^{18}ON$.

Strecker nella stessa memoria (sur quelque nouvean materiaux de la bile) dice d'aver scoperto nella bile, all'infuori dei corpi grassi e della colesterina, la lecitina sostanza che si sdoppiava con l'acqua di barite in acido glicerofosforico ed acidi grassi. Quindi almeno nel 1861 per Strecker la colina era un principio preesistente nella bile non collegato con la pretesa lecitina.

Il metodo impiegato è del tutto calcato sui procedimenti della chimica minerale e diviso in una sequela di manipolazioni, che sono e seguenti:

1. Precipitazione della bile con acido cloridrico.

2. Eliminazione del precipitato e sfruttamento con alcool del iquido concentrato.

3. Trattamento della soluzione alcoolica con etere ed acido solforico fino a che vi sia precipitato.

4. Evaporazione dell'etere dei liquidi eterei, il residuo è bollito con ossido di zinco.

5. Eliminazioni del sarcolattato di zinco (!)

6. Sfruttamento delle acque madri condensate con etere ed alcool assoluto.

7. Evaporazione dei solventi ed ebollizione prolungata del residuo con ossido di piombo.

8. Eliminazione di piombo con idrogeno solforato.

9. Riprendere il residuo con alcool, aggiungervi acido cloridrico e cloruro di platino e si ottiene un precipitato di colina.

Dyblowski ha semplicato il metodo di Streker per estrarre la colina dalla bile. Tale metodo è il seguente:

1° Svaporare la bile a siccità e riprendere con alcool.

2. Precipitare la soluzione alcoolica con etere.

3. Eliminare il precipitato, distillare i solventi e far bollire il residuo per 24 o 48 ore con acqua di barite.

4. Togliere l'eccesso di barite con acido carbonico, concentrare il liquido dopo aver eliminato il carbonato di bario.

5. Riprendere il liquido concentrato con alcool assoluto, in cui per aggiunta di acido cloridrico, Cloruro di Platino ed alcool si ottiene un precipitato di colina.

Contro questi metodi violenti ed altri analoghi io ho proposto un metodo fisiologico per lo studio della bile. Tale metodo consiste nella separazione completa: (a) dei corpi grassi neutri, (b) dei principii proteici, (c) della colesterina, (d)delle materie coloranti, (d) dei principi specifici della bile (f) della parte minerale.

Separati così queste diverse classi di principi si osserva che la bile non contiene colina.

Io ho impiegato per le ricerche sulla biie 70 litri di bile, e per le ultime ricerche 30 litri.

Ecco il mio metodo d'analisi fisiologico della bile:

1. Trenta litri di bile di bue sono seccati a 38°.

2. La massa così seccata è trattata con alcool assoluto. Si formano due frazioni cioè: una Frazione (A) formata dai prodotti solubili in alcool e una Frazione (B) formata dal residuo proteico insolubile.

3. Si riduce l'alcool della frazione A a metà del suo volume e la soluzione si agita parecchie volte con solfuro di carbonio. Si formano due strati. Lo strato inferiore (a) contiene tutti i prodotti solubili in CS^2; e lo strato superiore (b) contiene tutti i prodotti che sono solubili in alcool.

4. Lo strato inferiore (a) è separato dallo strato superiore (b). Il CS^2 è evaporato e il residuo si scioglie in etere di petrolio e si ottiene: Parte Prima: principi solubili in etere di petrolio.

5. L'alcool dello strato superiore (b) è addizionato di un grande eccesso di acetone, fino a che vi sia un precipitato nella miscela di alcool e acetone.

Il precipitato è separato dalla miscela alcool acetone, è sciolto in alcool bollente da cui riprecipita. Si riprende con acqua distillata in cui si scioglie completamente e si ottiene: Parte II: Principi solubili in acqua. (bilina).

6. Si distilla l'acetone, e nella soluzione alcoolica si separa la restante bilina aggiungendo a ciascun volume di alcool 20 volumi di alcol assoluto. Separato il precipitato di bilina, l'alcool è distillato, si elimina il NaCl che si deposita.

7. Il residuo della distillazione dell'alcool si riprende con cloroformio che elimina il restante NaCl.

8. Si evapora il cloroformio e il residuo si riprende con aialcool assoluto. (M)

9. Una miscela composta di 10 parti di cloroformio e 5 parti di aldeide formica si aggiunge alla soluzione alcoolica (M) fino a che due strati si siano formati di cui l'inferiore Parte III contiene tutti i prodotti solubili in cloroformio, mentre la parte superiore contiene tutti i prodotti solubili in alcool.

10. Questo metodo permette di separare la frazione (A) in cinque parti che sono:

I Parte — Prodotti solubili in etere di petrolio.

II. Parte — Prodotti solubili in acqua.

III Parte — Prodotti solubili in cloroformio.

IV. Parte. — Prodotti solubili in alcool.

V. Parte. — Cloruro di sodio.

VI. Parte. — Residuo proteico insolubile nella frazione (A).

Parte prima. Settanta litri di bile hanno fornito 30 grammi di

principii diversi di cui 20 grammi erano formati da olio insolubile in alcool e tristearina, e 10 grammi da colesterina.

La pretesa lecitina era del tutto assente per il fatto che il residuo della soluzione di etere di petrolio era privo di azoto e di fosforo.

La colesterina fonde a 145 gradi e contiene:

C=83,55; H=11,95; O=4,50.

Parte seconda. I principii solubili in acqua sono rappresentati dalla materia colorante gialla della bile o bilina.

La bilina è una polvere gialla. che non fonde, insolubile in tutti i veicoli neutri eccetto l'acqua distillata e contieue:

C=30,15; H=6,16; N=8,15; S=2,30; P=0,45; Fe=0.45 (ceneri)

Parte terza. Il prodotto solubile in cloroformio è la biliverdina. La biliverdina è dicroitica e con un eccesso di cloroformio si trasforma in bilirubina.

Parte quarta. Il prodotto solubile in alcool è il principio amaro della bile o fielina che fonde a 98 e contiene:

C=61,67; H=9,36; S=1,35, P=0,35; N=2,10; O=22,13; (ceneri)

Si ottiene la fielina aggiungendo parecchie volte alla soluzione $^1/_0$ di acido cloridrico, separando il cloruro di sodio che si deposita e neutralizzando con una soluzione alcoolica 2 $^0/_0$ di potassa.

Si ripete tante volte queste operazioni fino a che non si formi più cloruro di sodio.

Parte quinta. E' rappresentata dal cloruro di sodio: che molti osservatori non hanno saputo eliminare. Cosi la bile cristallizzata di Platner è un miscuglio di cloruro di sodio e di fielina.

Parte sesta. Il residuo iusolubile è formato da un corpo proteico che è stato perfino considerato quale nucleo-proteico. Ma siccome questo corpo proteico contiene la quasi totalità del fosforo allo stato di fosfato tricalcico, non v'è ragione di ammettere più una classificazione di nucleo-proteici,

Eliminati i vari principii indicati la bile non contiene: (a) lecitina, (b) colina, (c) glicocolla.

La taurind, l'acido glicocolico e taurocolico sone dei miscugli di di fielina e di bilina.

Se si contrappone questo metodo d'analisi fisiologica ai metodi seguiti per l'analisi della bile non è difficile persuadersi che i vari autori avendo sottoposto allo sdoppiamento baritico il miscuglio di tutti i componenti della bile, hanno ottenuto dei prodotti di sdoppiamento artificiali, che non si possono in nessun modo ottenere (colina) anche se si sottopongono allo sdoppiamento baritico i principii isolati e definiti quali la fielina e la bilina.

Nel 1865 Liebreichth segnato che se la polpa cerebrale si conserva a zero gradi in un miscuglio di acqua ed etere, se si riprende con alcool a 85 alla temperatura di 45 gradi si ottiene un deposito di un corpo che egli chiamò protagono.

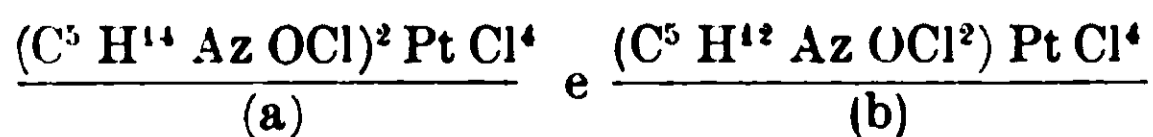
Hoppe Seyler pensò subito che il protagono fosse un miscuglio di lecitina e di cerebrina (principio che con l'idrolisi acida fornisce glucosio). Io ho provato (Comptes Rendus, Voi. 140, p. 1551, 1905), che il preteso protagono è un miscuglio dell'antico acido cerebrico di Fremy, principio che io chiamo cerebroina, e di cerebrina. La cerebroina contiene fosforo, con l'idrolisi acida non fornisce zucchero riduttore. La cerebrina è un principio privo di fosforo che con l'idrolisi acida fornisce uno zucchero riduttore.

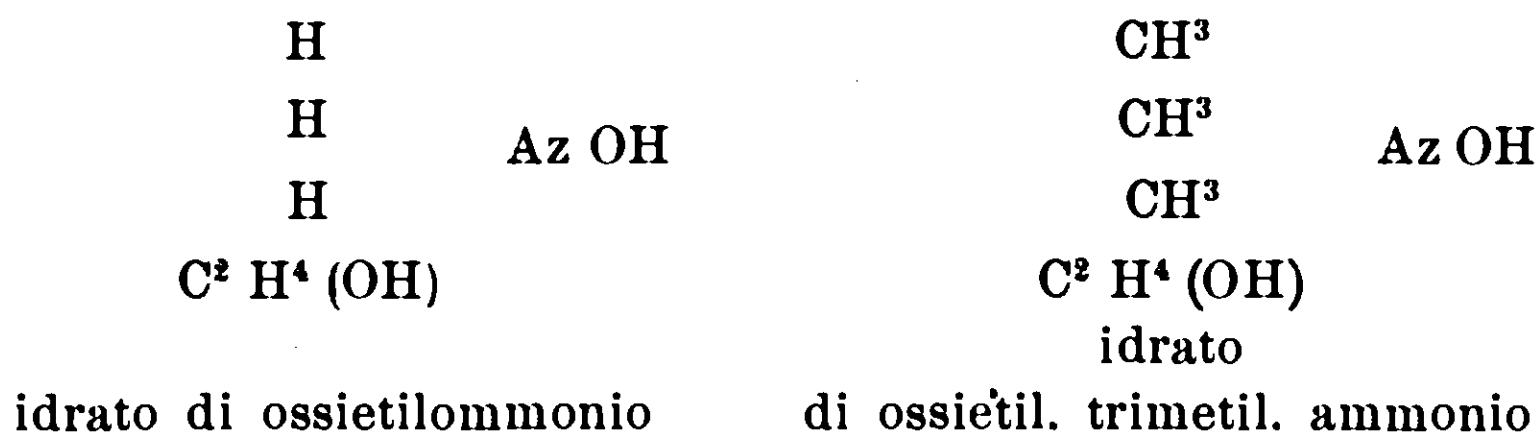
Ora la cerebrina che contiene il fosforo allo stato di fosfato tricalcico per sdoppiamento baritico non dà alcuna traccia di glicerina, ed alcuna traccia di acido glicerofosforico. Inoltre non fornisce nevrina.

La cerebrina, corpo azotato, non fornisce nevrina con lo sdoppiamento baritico. Non deve quindi sorprendere che essendo il protagono un miscuglio di vari principii cerebrali (compresi i grassi) abbia potuto dare, sdoppiato con barite, dei principii artificiali quali la nevrina.

Assicura quindi Liebreicht che il suo miscuglio di quasi tutti i componenti del cervello, detto protagono sotto l'azione della barite darebbe dell'acido glicerofosforico e una base priva di ossigeno o nevrina.

Bayer nel 1866, ripetuto il lavoro di Liebreicht ottenne un miscuglio di 2 basi di cui rappresentò il cloroplatinato con la formula:

$$\frac{(C^5 H^{14} Az OCl)^2 Pt Cl^4}{(a)} \quad e \quad \frac{(C^5 H^{12} Az OCl^2) Pt Cl^4}{(b)}$$

In seguito a nuove ricerche Bayer dimostrò che la nevrina è una base ossietilenica rappresentata dall'idrato di ossietilammonio in cui 3 atomi di idrogeno sarebbero sostituiti da 3 gruppi metilici.

H		CH^3	
H	Az OH	CH^3	Az OH
H		CH^3	
$C^2 H^4 (OH)$		$C^2 H^4 (OH)$	
idrato di ossietilommonio		idrato di ossietil. trimetil. ammonio	

Conservò quindi Bayer a questa base il nome di nevrina ($C^5 H^{15}$ Az O) mentre ritenne che la formula (b) fosse della base vinilica corrispondente OH Az $(CH^5)^3$ CH = CH^2 analoga a quella che Hoffmann potè preparare per sintesi unendo direttamente la trimetilamina con l'etilene bromata.

In questo frattempo Dybkowsky credè dimostrare l'identità della nevrina di Bayer con la colina di Strecker.

Liebreicht (1869) ripreso lo studio dello sdoppiamento baritico del suo miscuglio di tutti i componenti del cervello, miscuglio che egli chiamò protagono, cercò di dimostrare che con l'azione dell'acqua di barite si forma prima la base vinilica ($C^5 H^{13}$ NO) il cui cloroplatinato si trasformerebbe per aggiunta di acqua in sale della base ossietilenica.

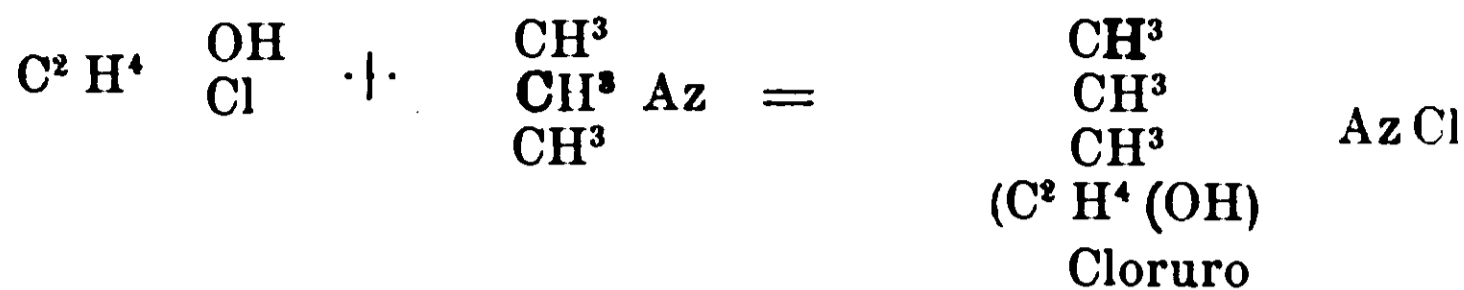
Egli cercò così di spiegare perchè Bayer aveva ottenuto due basi e propose di chiamare neurina la base vinilica e colina la base ossietilenica.

In questo periodo di tempo Wurtz che fin dal 1856 (Compte Rendus, voi. 43, p. 199) aveva scoperto il glicolo, guidato forse dalle idee di Bayer cercò di ottenere per sintesi la nevrina. Egli ammise con Bayer che la nevrina fosse una base ossietilenica rappresentata dall'idrato di ossietilammonio in cui 3 atomi di idrogeno sarebbero sostituiti da 3 gruppi metilici.

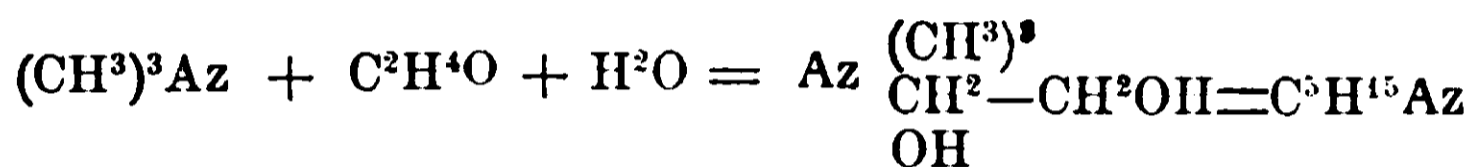
Wurtz riscaldò a bagno-maria (1) in un tubo chiuso 5 grammi di trimetilamina con 10 grammi di glicol monocloridrico ed ottene il

(1) Compte Rendus, Vol. 65, p. 1016, 1867. Wurtz. - Synthèse de la névrine.

cloruro di trimetilossietilammonio, dal quale per eliminazione del cloro ottenne un corpo organico che chiamò nevrina.

$$C^2 H^4 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} Az = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \\ (C^2 H^4 (OH) \end{matrix} Az\,Cl$$

Clycol monocloridrico — Trimetilamina — Cloruro di trimetil. ossietilommonio.

Un anno dopo Wurtz: (1) ponendo in relazione la sua nevrina artificiale) ottenuta facendo reagire la trimetitomina con il glicolo monocloridrico) con alcuni cristalli di nevrina a lui inviati da Liebreicht (nevrina del protagono cerebrale) identificò la sua nevrina sintetica con la nevrina di Liebreicht. Propose anzi un 2° metodo di preparazione della nevrina sintetica che si poteva ottenere chiudendo in un pallone la trimetilamina con ossido di etilene.

$$(CH^3)^3Az + C^2H^4O + H^2O = Az \begin{matrix} (CH^3)^3 \\ CH^2—CH^2OH \\ OH \end{matrix} = C^5H^{15}Az$$

Trimetilamina — Ossido di etilene — Nevrina

Bayer, come ho detto, aveva dimostrato che la nevrina di Liebreicht (ottenuta con lo sdoppiameoto del protagono) era un miscuglio di due basi (l'una ossietilenica, l'altra vinilica). E' curioso di osservare come Wurtz, scomponendo quei pochi cristalli di nevrina del protagono inviategli da Liebreicht abbia proprio potuto identificare la sua nevrina sintetica (azione della trimetilamina con il glicolo monocloridrico) con la base ossietilenica della nevrina biologica di Liebreicht.

Parmi in tutto questo succedersi di ricerche chimiche per stabilire i prodotti ottenuti con lo sdoppiamento baritico di varii miscugli biologici, parmi dico di vederci dell'artificio..

I chimici « organici » guidati da idee teoriche, da formule; spinti dal desiderio di realizzare ad ogni costo per sintesi prodotti fisiologici non definiti, desiderosi di provare che la chimica poteva rivaleggiare con la natura, questi chimici, dico, in buona fede hanno, con dati fantastici alterata l'osservazione.

(1) Comptes rondus Vol. 66, p. 772 (1868) Wurtz: Sur l'identité de la névrine artificielle avec la névrine naturelle.

Nè questo è tutto. Più tardi Wurtz ([1]) constatato che la sua nevrina sintetica (azione della trimetilamina sul glicolo monocloridrico) era identico con la nevrina (del protagono) avendo accettato che fosse esatta la dimostrazione data sulla identità della colina di Strecker (bile di porco) con la nevrina di Liebreicht (protagono cerebrale) finì per dare il nome di colina alla base che ottenne dall'azione della trimetilamina con il cloridrato di glicolo. base che egli aveva già chiamato nevrina.

Così nel giallo d'ovo si ritenne che fosse combinata con la lecitina quale base, un principio, la colina, che si trovava nella bile del porco, e nel protagono cerebrale del bue sotto il nome di nevrina cerebrale identica con la colina biliare.

In seguito con il nome di colina si è indicato il prodotto organico ottenuto per sintesi dall'azione della trimetilamina con il glicolo monocloridrico.

Breve: Strecker separa con lo sdoppiamento baritico di quasi tutti i principii della bile un principio (artificiale) che chiama colina.

Liebreicht separa da un miscuglio di vari principii cerebrali (protagono) con lo sdoppiamento baritico un principio (artificiale) che chiama nevrina.

La base di Liebreicht è ritenuta un miscuglio di due basi da Bayer. Si identifica la base (nevrina) separata dal miscuglio di vari principii cerebrali con la base (colina) separata dal miscuglio di tutti i principii della bile, e si ritiene che sia del tutto identico alla base ottenuta nelle identiche condizioni (colina) con lo sdoppiamento baritico di tutti i principii del giallo d'ovo.

Wurtz in un primo tempo unendo la trimetilamina con il glicolo monocloridrico assicura di aver per sintesi preparata la nevrina di Liebreichl che era un miscuglio di due basi secondo Bayer, e in un secondo tempo ritiene d'aver proprio per sintesi ottenuta la colina di Strecker. e con il nome di colina chiama in modo definitivo l'unione della trimetilamina con il glicolo monocloridrico.

Tuttavia Liebreich prima e Brieger dopo hanno proposto di stabilire una distinzione nella tra la colina la cui formola sarebbe

([1]) Comptes Reudus. Vol. 68, p. 1434 (1869).
Recherches un les bases oxygeénes: sur un homoloque et un isomère de la choline.

$C^5H^{15}AzO^2$ e la nevrina $C^5H^{13}AzC$ che differisce dalla colina per una molecola in meno di acqua.

Se non sono vere tutte queste ricerche concordanti in apparenza sono almeno ingegnose.

Per completare la dimostrazione circa la non esistenza della nevrina cerebrale identificata, come ho detto con la colina biliare occorre esporre brevemente il mio lavoro sulla chimica del tessuto nervoso, lavoro che mi ha costato più di un decennio di ricerche.

Si riteneva dai più che trattando il cervello con gli stessi metodi con cui si trattava il giallo d'ovo si potessero ottenere gli stessi principii.

Nulla di più esatto. Esiste una differenza profonda tra i principii del giallo d'ovo e quelli cerebrali

Il metodo migliore per lo studio del tessuto nervoso parmi il seguente.

Il cervello, il cervelletto, il midollo spinale (da 18 kg. a 1 kg.), i nervi del plesso brachiale e lombosacrale, il neuroplasma ottenuto con la compressione dei nervi ottici sono separatamente trattati con un eccesso di solfuro di carbonio puro e neutro.

Sopra il solfuro di carbonio nuota un liquido che si decanta (Frazione I).

Le soluzioni solfocarboniche (Frazione II) sono separate dalle masse insolubili (M). Queste masse (M) sono separatamente e successivamente sfruttate con acqua distillata (Frazione III) con l'alcool (Frazione IV) con l'etere (Frazione V) con l'alcool bollente (Frazione VI).

I residui insolubili formano le frazioni (VII).

Le frazioni I contengono il siero nervoso che probabilmente il nevrasse concorre alla formazione del liquido cefalo-rachidiano.

Le frazioni II contengono: la colesterina la cerebroina (principio azotato e fosfatato) e i grassi. La lecitina è assente.

Le frazioni III o acquose contengono il cloruro di sodio, e fosfati; traccie di un albumina coagulabile a 53 un amino-acida nuova che io ho chiamato albina, la materia colorante della sostanza grigia di grisino.

Le frazioni IV o alcooliche contengono gli stessi principî della frazione III ma in più grande quantità.

Le frazioni (V) o eteree contengono la colesterina.

Le frazioni (VI) o alcooliche bollenti contengono la cerebrina (principio azotato).

I residui proteici insolubili formano le frazioni VII.

Il preteso protagono è un miscuglio di cerebrina, e di cerebridina.

La cerebrina sdoppiata con idrolisi acida fornisce uno zucchero riduttore, ma sdoppiata con barite non fornisce, nevrina, perchè eliminata la barite non si ottengono cloropolatinati cristallizzati.

La cerebroïna contiene azoto, solfo e fosfati. Con l'idrolisi cloridrina non fornisce zucchero riduttore. Con lo sdoppiamento baritico fornisce dei cloroplatinati vagamente cristallini in cui il platino resta molto al disotto della percentuale dei cloroplatinati delle basi orgache (30 e 35 per cento).

Che Libreicht avesse isolato un miscuglio lo provano le stesse analisi di Bayer che trovò essere la nevrina di Libreict formata da 2 basi diverse come si è detto.

Considerazioui sui Cloroplatinati.

Se si sdoppia con barite un principio biologico che contenga fosforo, (e il fosforo come ho dimostrato si trova nelle strutture biologiche animali e vegetali solo allo stato di fosfato) i fosfati non sono attaccati. Però quando si elimina la barite con l'acido solf. l'acido fosforico dei fosfati è messo in libertà. In questo caso o si combina con traccie di barite, oppure con il platino se resta libero il fosforo allo stato di acido fosforico. Se l'acido solf. ha appena attaccato il miscuglio della decomposizione baritica, in queste sono i fosfati solubili, che accompagnano sempre i principi fosfatati biologici, passano nella soluzione privata del sale baritico. In questo caso nella soluzione concentrata i fosfati precipitano con l'aggiunta di cloruro di platino e di alcool. I cloropatinati che ne risultano contengono sempre fosforo, e contengono sempre zolfo se i principi biologici sdoppiati contenevano solfo.

Io ho poi cercato di ottenere dai vari principi isolati, sia dal cervello che dalla bile, che dal giallo d'oro la trimetilamina e non ci sono mai riuscito. Solo una volta che studiavo in modo parallelo l'idrolisi acida del miscuglio lecitinico e della colina sintetica di Wurtz

ottenni la trimetilamina, Più tardi mi accorsi che la trimetilomina ottenuta provveniva dalla colina sintetica di Wurtz.

Se il giallo d'ovo, la bile, il cervello sono freschissimi, eseguite le analisi nel modo indicato non si ottiene mai una base che decomposta dia trimetilamina (nevrina o colina)

Come si vede per risolvere la questione così complessa della composizione chimica del tessuto nervoso sono stato obbligato di trovare nuovi metodi di analisi metodi che ho chiamati fisiologici, e di applicarli alle analisi del tessuto nervoso, della bile e del giallo d'ovo, per vedere dentro quali limiti queste strutture biologiche potevano o meno presentare principî identici.

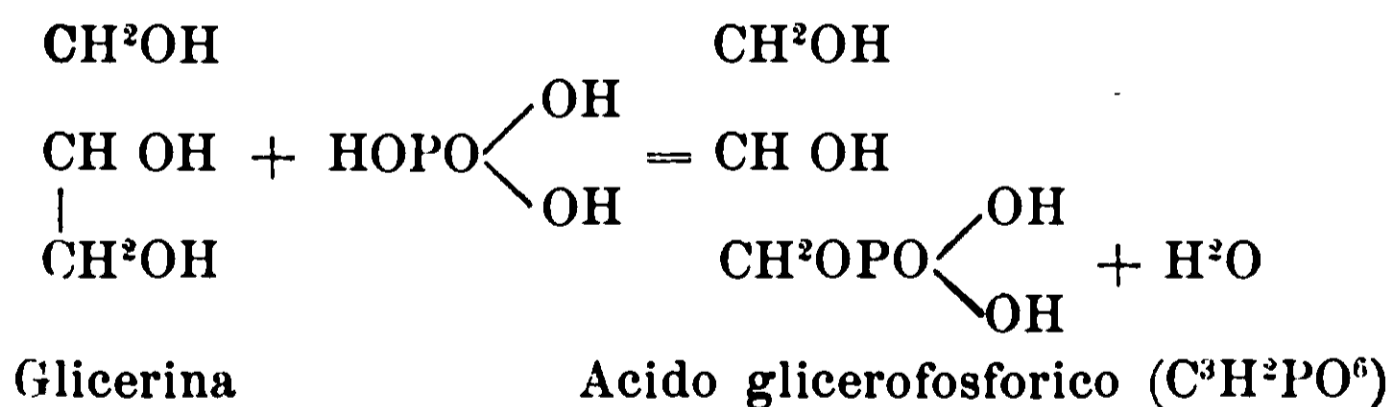
Per questo studio ho impiegato oltre quindici anni, ed ho cercato di completarlo con lo studio delle strutture biologiche vegetali, (leguminose cereali) con lo studio della clorofilla e con lo studio delle terre affinchè il ciclo biologico fosse compiuto.

Dentro quali limiti io sia riuscito potranno giudicarlo solo coloro che crederanno utile ripetere una sola mia analisi fisiologica.

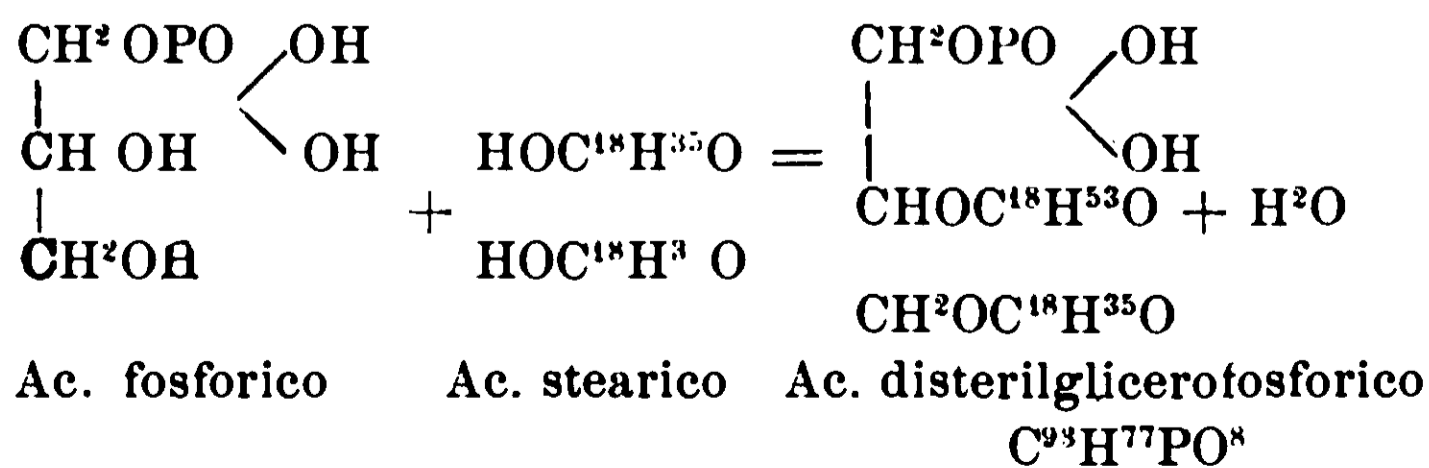
La formala classida della lecitina.

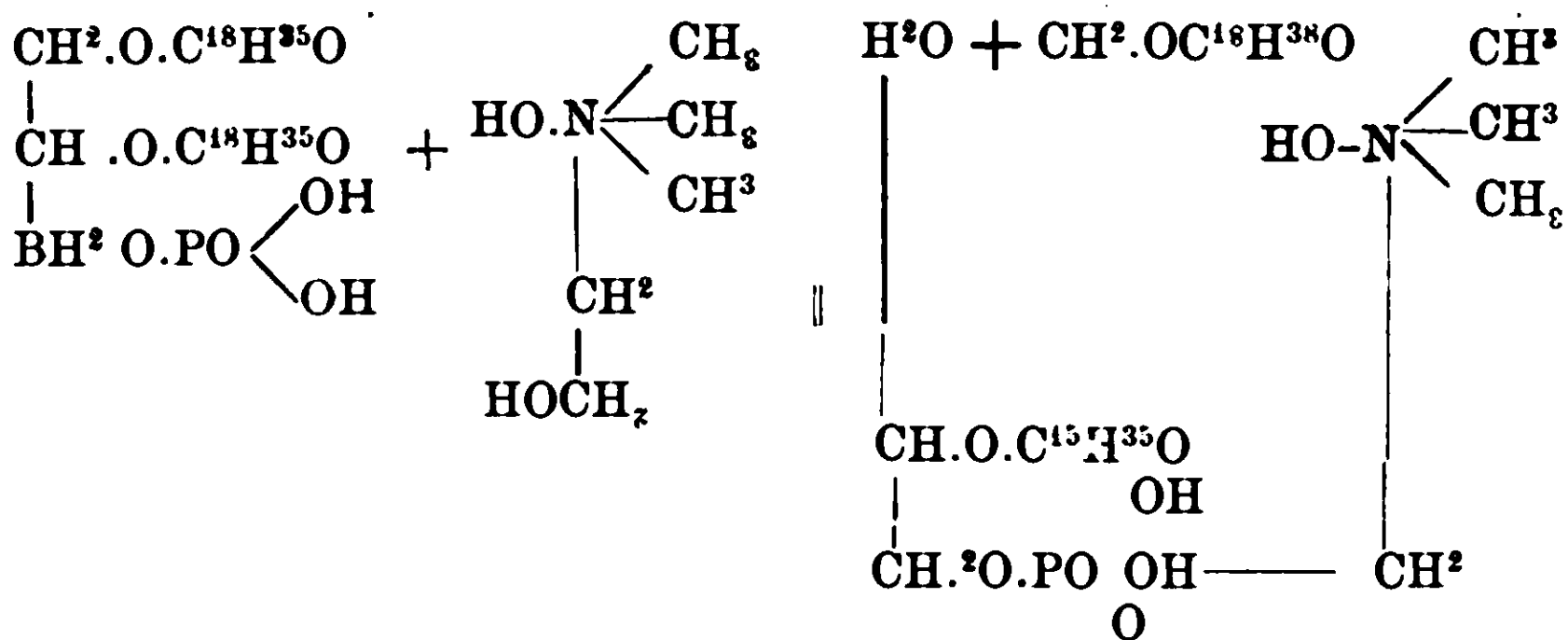
1° Una molecola di glicerina unita con l'acido fosforico forma l'acido glicerofosforico:

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} + HOPO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH^2OPO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \end{matrix} + H^2O$$

Glicerina — Acido glicerofosforico ($C^3H^2PO^6$)

2° L'acido fosfoglicerico combinandosi con 2 molecole di acido stearico forma l'acido distearilfosfoglicerico

$$\begin{matrix} CH^2OPO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CH\ OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} + \begin{matrix} HOC^{18}H^{35}O \\ HOC^{18}H^{3}\ O \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2OPO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CHOC^{18}H^{53}O \\ CH^2OC^{18}H^{35}O \end{matrix} + H^2O$$

Ac. fosforico — Ac. stearico — Ac. disterilglicerofosforico $C^{93}H^{77}PO^8$

3° L'acido distearilfosfoglicerico combinandosi con una molecola di colina forma la distearolecitina

$CH^2.O.C^{18}H^{35}O$ | CH_8 | $H^2O + CH^2.OC^{18}H^{38}O$ | CH^3
$CH\ .O.C^{18}H^{35}O$ + | $HO.N\langle CH_8$ | | $HO\text{-}N\langle CH^3$
| OH | CH^3 | | CH_8
$BH^2\ O.PO\langle$ | | |
OH | CH^2 | ‖ |
$HOCH_2$	
	$CH.O.C^{18}H^{35}O$
	OH
	$CH.^2O.PO\ OH$ —— CH^2
	O

Ac. distearilfosforico Colina Distearilecitina ($C^{44}H^{99}NPO^9$)

Tale la formoia della pretesa lecitina, in cui se si cerca di aggiungere il ferro e lo zolfo che tutte le lecitine contengono non si saprebbe come modificare un simile aggregato di lettere alfabetiche riunite con linee e controsegnate con indici.

Se un giorno si vorrà ricordare fino a qual punto può giungere la fantasia di un chimico quando studia le strutture biologiche basterà ricordarsi la formoia della distearolecitina.

Conclusioni.

1. I corpi grassi possono essere separati interamente nel giallo d'ovo per mezzo dei solventi neutri in uno stato di purezza assoluta. Essi per saponificazione danno solamente la glicerina e gli acidi grassi corrispondenti.

2. Questi corpi grassi possono tenere sciolti o sospesi dei principi azotati o cromatine e i fosfati che si possono separare (a) con dialisi, (b) con idrolisi acido debolissimo (uno per mille) (c) con lavaggi ripetuti con acqua distillata in un messo alcolico, senza la minima alterazione dei corpi grassi, cioè senza formazione della minima traccia di glicerina.

3. La totalità del fosforo del giallo d'ovo si trova solamente allo stato di acido fosforico unito con le basi alcaline (potassio, sodio) con le basi alcaline terrose (calcio) con le basi magnesiache.

4. L'acido glicerofosforico non è stato mai separato con mezzi neutrali, ma solo con la saponificazione.

Scomposto il sapone con gli acidi, la glicerina è passata nella soluzione acquosa insieme con l'acido fosforico dei fosfati decomposti dagli acidi.

5. Il giallo d'ovo non contiene traccia di colina.

La pretesa colina biologica (da non confondere con la sintetica formata dall'unione della trimetilamina con il glicolo monocloridrico o è un prodotto di sdoppiamento dell'ovocromina, o un prodotto di putrefazione.

Breve : La glicerina della pretesa lecitina è la glicerina dei corpi grassi; gli acidi grassi sono gli acidi grassi dei corpi grassi neutri, l'acido fosforico è l'acido fosforico dei fosfati, la colina biologica (non la sintetica) è o un prodotto di sdoppiamento dell'ovocromina o un prodotto di putrefazione.

Critiche sull'uso dei perfosfati in agricoltura.

Nota di NICOLA ALBERTO BARBIERI.

Parte I.

I perfosfati arrestano la germinazione dei semi dei cereali e delle leguminose.

In biologia i progressi sono lenti.

Nella fisica, nella chimica, nella astronomia le nuove scoperte si aggiungono alle antiche senza che il quadro generale delle cognizioni resti mutato, In chimica organica ogni nuovo prodotto si aggiunge alla serie dei centomila e più prodotti conosciuti. In biologia il cammino è diverso.

Una nuova scoperta distrugge le basi di tutte le cognizioni anteriori, e se nelle alte scienze il progresso si effettua per evoluzione o per aggiunta di nuove scoperte alle antiche, in biologia un progresso, sia pure relativo, si effettua per rivoluzione cioè per distruzione dell'antico.

Risolvere, dentro certi limiti, un problema scientifico significa:

a) criticare le concezioni anteriori che sono state come le guide direttive dei vari osservatori;

b) ripetere le esperienze eseguite;

c) opporre nuove concezioni e nuove ricerche alle antiche concezioni e ricerche.

Dovendo esporvi le basi della concimazione fisiologica delle piante, sono obbligato di passare in rassegna tutte le concimazioni minerali attuali, facendone la critica dal punto di vista chimico e dal punto di vista fisiologico e mostrare così dentro quali limiti esse siano utili o nocive alle piante ed alle terre.

Innanzi tutto esporrò che i perfosfati in agricoltura sono inutili e nocivi.

I termini del problema si possono nettamente stabilire:

1º I perfosfati sono elementi normali delle piante?

2º Le piante trasformano il mondo minerale?

3º Le terre trasformano in tempo utile i perfosfati?

Questi vari quesiti di uno stesso problema intimamente connessi fra loro, non si possono trattare in una sola volta.

Quando con lo studio già completo della clorofilla tratterò dell'assorbimento io proverò che le piante non trasformano il mondo minerale.

Quando vi esporrò i nuovi metodi per le analisi delle terre io proverò dentro quali limiti possa o meno avvenire una trasformazione dei perfosfati.

Per il momento io tratterò il problema da un punto di vista più semplice, cioè che i perfosfati arrestano la germinazione di tutti i semi.

I.

Criticare sull'utilità o meno di una concimazione fosfatica significa ricercare e stabilire sotto quale forma si trova il fosforo nelle strutture vegetali in particolare, e nelle strutture animali in generale.

Si ritiene che il fosforo nelle strutture vegetali ed animali si trovi sotto tre forme distinte : *a*) la minerale, *b*) la coniugata, *c*) l'organica.

Se si tratta a freddo un tessuto animale o vegetale con l'acido cloridrico uno per cento si ha nella soluzione la totalità della combinazione minerale del fosforo. Se questo stesso tessuto è trattato a caldo con una soluzione 5 por cento di acido cloridrico si ha la totalità del fosforo coniugato. Infine nel tessuto successivamente trattato con le soluzioni cloridriche uno e cinque per cento si deve ritenere quale fosforo organico tutto il fosforo residuale.

Questa classificazione è del tutto fantastico. Le soluzioni a freddo di acido cloridrico 1 °[0 e le soluzioni a caldo di acido cloridrico 5 °[0 applicate ad un tessuto sono insufficienti a sdoppiare la totalità dei fosfati solubili od insolubili che sono contenuti nel tessuto stesso.

Nei vari congressi (1) ai quali io ho preso parte e nelle varie società scientifiche (2) io ho sostenuto e provato che nelle strutture biologiche animali e vegetali la totalità del fosforo si trova solo allo stato di acido fosforico unito alle basi alcaline, alcalino-terrose e forse anche a qualche altra base minerale.

Non si può quindi sostenere con prove adeguate la pretesa di–

(1) (2) Vedere alla fine la letteratura.

stinzione di fosforo organico e di fosforo coniugato se prima non si siano eliminati, con mezzi opportuni, tutti i fosfati preesistenti nel tessuto scelto per lo studio.

Se si sottopone a caldo all'idrolisi cloridrica la polvere d'osso, previo un degrassamento completo con il solfuro di carbonio, si osserva che il residuo organico insolubile perde il fosforo in quantità proporzionali al grado di concentrazione acida della soluzione.

Aumentando la proporzione dell'acido si arriva ad un residuo, la gelatina, priva completamente di fosforo. Era del resto noto che l'osso è formato di una parte organica « l'osseina » e di una parte minerale il fosfato tricalcio e il carbonato di calcio.

Sostenere quindi che la polvere d'osso non degrassata sottoposta all'azione successiva dell'acido cloridrico 1 e 5 °[0 avesse prima abbandonato il fosforo minerale poi il fosforo coniugato, ed infine il fosforo organico sarebbe stato sostenere quanto avrebbe urtato le più elementari cognizioni.

Tuttavia se noi prendiamo le nucleoalbumine, (p. e. l'ovovitellina purissima) o in qualsiasi tessuto che contenga il preteso fosforo organico, e se noi ripetiamo l'esperienza già eseguita sulla polvere di osso degrassata, noi troveremo gli stessi risultati.

E' vero che gli sperimentatori che m'hanno preceduto sottoponendo i nucleoproteici all'azione dell'acido cloridrico hanno trovato nella soluzione cloridrica, tra i prodotti dello sdoppiamento l'acido fosforico, però hanno dimenticato di rintracciare nel residuo insolubile le basi minerali con le quali l'acido fosforico poteva essere unito. Io cercherò di riempire questa lacuna.

1° Se si inceneriscono mille grammi di ovovitellina purissima' si ritrova nelle ceneri sotto forma minerale, la totalità del fosforo che era contenuta nell'ovovitellina;

2° Se si sottopongono alla dialisi cloridrica 200 gr. di ovovitellina purissima, si trova nel cristallizzatore che le quantità di acido fosforico e di calcio aumentano come aumenta il grado di concentrazione dell'acido (1, 5, 10 °[0).

3° Se infine si sottopongono a caldo all'idrolisi cloridrica 1, 5, 10, 15. 20 °[0 mille grammi di ovovitellina purissima si trova che il fosforo ed il calcio diminuiscono nel residuo organico insolubile fino ad un punto tale il cui residuo organico insolubile non presenta più

traccia di fosforo e di calcio. Se in ciascuna fase dell'idrolisi cloridrica 1, 5, 10, 20 $^0|_0$ si fanno le ceneri di una parte determinata del residuo organico insolubile seccato previamente alla stufa, si trova che le ceneri costituite principalmente di fosfato tricalcico spariscono gradatamente fino ad un punto in cui il residuo organico non lascia più ceneri appunto perchè ha perduto tutto il fosfato tricalcico.

Queste esperienze così semplici sfuggite alla perspicacia dei chimici provano che con il nome di fosforo organico si è descritto il fosfato tricalcico. È vero che nelle soluzioni cloridriche adoperate per sdoppiare le nucleoalbumine, le nucleine, gli acidi nucleinici i chimici che hanno preceduto hanno constatato la presenza dell'acido fosforico, però essi non potevano nemmeno supporre che l'acido fosforico fosse unito al calcio intenti come erano a stabilire tutta una filiazione di principii in cui il fosforo si trovasse allo stato organico.

Distrutta così la concezione del fosforo organico, cade tutta quella serie di principii noti sotto il nome di nucleine, paranucleine, acidi nucleinici, nucleoproteidi e cosi di seguito.

Provato come una analisi incompleta e delle cognizioni incomplete circa la funzione che il mondo minerale esplica nelle strutture viventi abbiano indotto due generazioni di chimici ad ammettere l'esistenza di una combinazione organica del fosforo, vediamo quanto ci sia di preciso nell'altra concezione circa l'esistenza di una combinazione fosfo-coniugata del fosforo.

Più generalmente con il nome di combinazione fosfo-coniugata del fosforo si intende l'acido fosforico unito alla glicerina sotto forma di acido glicero-fosforico in quella miscela di tùtti i componenti del rosso d'ovo, miscela conosciuta sotto il nome di lecitina.

1° L'acido glicero-fosforico, prodotto della chimica organica a 100 gradi si scompone in glicerina ed acido fosforico.

La lecitina preparata da me con mezzi neutri con cinquemila rossi d'ovo fonde verso 155 gradi senza scomporsi in acido fosforico e glicerina. Verso 155 gradi fondono anche le varie lecitine commerciali più o meno pure senza scompoesi in acido fosforico e glicerina.

2° Se si fanno le ceneri dell'acido glicerosforico, prodotto organico, distrutta la glicerina, il residuo, ripreso con traccie di acqua, in cui si scioglie completamente, è non precipitato nè con l'alcool as-

soluto nè con l'acetone, nè con il cloruro d'oro o il cloruro di platino nè con il cloruro di cadmio.

3° Se si fanno le ceneri della lecitina si ritrova nelle ceneri la stessa quantità di fosforo totale contenuto nella lecitina.

Le ceneri della lecitina sono bianchissime costituite esclusivamente di fosfati alcalini i quali sciolti in poca acqua sono precipitati dall'alcool assoluto, dall'acetone, dal cloruro d'oro e dal cloruro di platino e dal cloruro di cadmio. *Il cloruro di cadmio non precipita nessun sale eccetto i fosfati.*

Quindi tutti coloro che nell'estratto alcool-etereo del giallo d'ovo, distillato l'etere, hanno creduto nella soluzione alcolica di precipitare con l'aggiunta del cloruro di platino o del cloruro di cadmio una ingenua combinazione metallica della lecitina, hanno effettivamente precipitato i fosfati che trovansi in sospensione nei corpi grassi del giallo di ovo.

4° Se si sottopone a dialisi eterea la lecitina si trova che nell'acqua passano i fosfati e la materia colorante.

La soluzione acquosa, seccata nella stufa, ripresa con alcol assoluto e l'alcool, evaporato nel vuoto, non lascia alcun residuo. Ciò prova l'assenza assoluta della glicerina. Quindi per dialisi sono passati nell'acqua i soli fosfati con traccie di materia colorante.

I grassi neutri ed indecomposti si ritrovano, sprovvisti di fosforo, nella soluzione eterea del dializzatore.

5° Se si scioglie in alcool a 95 la lecitina e se a tale soluzione si aggiunge acqua fino a leggiero intorbidamento, distillato l'alcool e ripresa la soluzione acquosa con etere, nell'acqua che si aggiunse si trovano i fosfati e la materia colorante, mentre nell'etere passano i corpi grassi che posseggono una minore quantità di fosforo.

Distillato l'etere il residuo si scioglie nuovamente in alcool a 95 e nuovamente alla soluzione alcoolica si aggiunge acqua fino leggiero intorbidamento. L'alcool è distillato, il residuo è ripreso ancora una volta con etere che si divide in due strati; l'uno inferiore, rappresentato dall'acqua aggiunta che contiene i fosfati e la materia colorante, l'altro superiore che contiene i corpi grassi neutri ancora più poveri di fosforo.

L'etere è distillato e il residuo si scioglie in alcool.

Nella soluzione alcoolica si ripete la tecnica descritta tante volte

fino a giungere ad una soluzione eterea che contenga i corpi grassi neutri, non decomposti, completamente sprovvisti di fosforo.

Così con lavaggi successivi di acqua distillata della pretesa lecitina sciolta in soluzione alcoolica, si giunge a separare la tripaltina con traccie di trioleina che tenevano in sospensione dei fosfati e la materia colorante.

6. L'acido glicerofosforico non è stato da nessun osservatore separato dalle strutture biologiche con mezzi neutri.

Tutti gli osservatori dopo avere dalla soluzione etero-alcoolica del giallo d'ovo, previa eliminazione dell'etere, precipitato la pretesa lecitina con il cloruro di platino, il cloruro d'oro o il cloruro di cadmio hanno scomposto l'ibrido miscuglio metallico, ingenuamente ritenuto una combinazione chimica, con idrogeno solforato.

Eliminato l'idrogeno solforato e l'acido cloridrico con il carbonato d'argento hanno sottoposto il residuo alla saponificazione baritica.

Hanno scomposto il sapone baritico con acido solforico e nella soluzione, riconosciuto l'acido fosforico e la glicerina, ritennero che i medesimi fossero combinati insieme allo stato di acido glicerofosforico.

Ora nello sdoppiamento del sapone baritico l'acido solforico ha prima saturato la barite formando solfato di bario, poi si è unito con le basi cui primitivamente era unito l'acido fosforico dei fosfati, formando cosi altrettanti solfati, e l'acido fosforico dei fosfati è passato nella soluzione insieme con la glicerina, prodotto dello sdoppiamento dei corpi grassi.

Quindi nei prodotti della saponificazione della pretesa lecitina, la glicerina deriva dai corpi grassi, l'acido fosforico dai fosfati, e gli acidi grassi dai corpi grassi.

La pretesa combinazione organica del fosforo cade con la prova addotta che la totalità del fosforo dei nucleoproteici è rappresentato dal fosfato tricalcico.

La pretesa combinazione coniugata dal fosforo cade con le prove addotte che la totalità del fosforo della pretesa lecitina è rappresentata da fosfati solubili, cioè dai fosfati alcalini.

Non resta quindi che ritenere che *la totalità del fosforo nelle piante e negli animali si trova allo stato di acido fosforico unito alle basi alcaline, alle basi acalino-terrose, e a qualche altra base minerale.*

Quando nei vari estratti acquosi, eterei e alcoolici, dei cereali e delle leguminose si son eliminati tutti i fosfati, nei residui non vi è traccia di fosforo. Cadono così le pretese fitine.

Breve: *le piante e gli animali contengono la totalità del loro fosforo allo stato di fosfati solubili ed insolubili.*

Era necessario lanciare un rapido colpo d'occhio su queste pretese combinazioni organiche del fosforo per meglio intendere la composizione chimica delle piante studiate con criterio fisiologico.

II.

I semi dei cereali e delle leguminose sono successivamente trattate a freddo e a caldo con acqua distillata. Si lasciano anche bollire a lungo con acqua distillata.

In queste varie soluzioni acquose concentrate, in generale con alcool a 95 si precipitano i principi biologici che si separano poi con filtrazione.

Le soluzioni idroalcooliche sottoposte a dialisi ripetute abbandonano la quasi totalità della parte minerale sotto forma di sali che à facile identificare.

Nei vari estratti acquosi, in ciascuna fase dell'estrazione non si trova mai la minima quantità di calcio: dunque negli estratti acquosi dei cereali e delle leguminose, estratti che sono neutri, non v'è traccia del fosfato acido di calcio o fosfato monocalcico.

Il residuo insolubile in acqua bollente è trattato con etere, con alcool e, secondo i casi, con altri solventi. Nelle soluzioni non si trova alcuna traccia di calcio. Anche nelle soluzioni eteree, alcooliche che sono neutre, non vi è traccia del fosfato monocalcico.

Il residuo dei semi dei cereali e delle leguminose insolubile in tutti i solventi è incenerito alla più bassa temperatura possibile.

Nelle ceneri costituite di sali insolubili si trova solamente il fosfato tricalcico. Risulta quindi da queste analisi che nei cereali e nelle leguminose *tutto il calcio è unito al fosforo allo stato di fosfato tricalcico.*

I carbonati sono assenti.

Il perfosfato, lasciando da un lato come si fabbrica, è costituito di:

a) acido solforico libero;

b) acido fosforico libero;

c) fosfato monocalcico in prevalenza;

d) quantità variabili di fosfato bicalcico e tricalcico;

e) solfato di calcio;

f) traccie variabili di sali metallici;

g) zavorra.

Le scorie della defosforazione sono costituite in massima parte da fosfato bicalcico con traccie di tricalcico. Se dai perfosfati si esclude la debole quantità di fosfato tricalcico si trova che gli acidi e i sali già descritti e che formano il perfosfato non sono contenuti nelle piante, dunque i perfosfati non possono essere utiii ai cereali e alle leguminose.

Si ritiene che il fosfato monocalcico perchè solubile in acqua più facilmente si spande nelle terre e più facilmente passa nelle piante. Ma come il fosfato monocalcico può essere assorbito dalle piante se le piante non lo contengono?

C'è chi suppone che il perfosfato subisca nel terreno una retrograzione, e ritorni così alla primitiva forma tricalcica, ma di questa possibile o meno retrogradazione me ne occuperò in un'altra memoria.

Anche ammesso che una retrogradazione sia possibile, certo tale retrogradazione non può effettuarsi in un tempo utile per la pianta e per gli agricoltori.

Gli agricoltori avevano da parecchio tempo constatato che i perfosfati corrodono i sacchi, bruciano le scarpe in seguito a spargimento di perfosfati nelle terre, ed esercitano un'azione caustica sulle mani e sulle congiuntive.

Una simile azione caustica dovevano quindi esercitarla anche sul semi, e per provarlo ho intrapreso uno studio metodico della germinazione, studio che per il momento riassumo in poche parole.

Le ricerche, ripetute parecchie volte, sono state divise in quattro gruppi distinti:

1. Studio della germinazione in piatti con acqua distillata:

2. Studio della germinazione in arena silicica.

3. Studio della germinazione in terra raccolta in bacinelle di porcellano di circa 20 dm^2.

4. Studio della germinazione in piena terra su piccole, medie, e vaste estensioni.

1. Studio della germinazione dei piatti.

Il perfosfato si somministra alle terre alla dose di cinquanta, sessanta o settanta grammi per metro quadro.

Ho disposto una lunga serie di piatti di cui ciascuno aveva una superficie di circa un decimetro quadrato. In fondo di ciascun piatto era rivestito da due o tre dischi di carta bibula. Sopra i dischi di carta bibula io allineavo o cinquanta o cento cariossidi di grano tenero e di grano duro.

I piatti cosi preparati venivano divisi in due serie uguali. In una serie erano disposte le cariossidi normali, in un'altra serie erano disposte le cariossidi trattate con cinquanta centigrammi di perfosfato del titolo 16-18.

Un termometro indicava la temperatura dell'ambiente.

Le due serie venivano adacquate con determinate dosi di acqua distillata in ore determinate.

Il grano normale nasceva subito, e nelle 24, nelle 38 o nelle 72 ore tutti i semi avevano germogliato nella proporzione del cento per cento.

Le cartossidi in contatto del perfosfato o non nascevano affatto, oppure nascevano verso il decimo giorno nella proporzione del 30 per cento.

I semi in contatto del perfosfato nascevano generalmente quando l'acqua evaporandosi aveva depositata una certa quantità dei sali dei perfostato misti ad acidi intorno i cercini interni del piatto. La germinazione era cosi resa possibile in modo parziale. appuuto perchè una parte del perfosfato veniva eliminato. Le poche piante che nascevano era esili, gli steli piccoli, le foglioline strette e pallide, e si differenziavano a distanza delle pianticine normali, più alte, più robuste, più rigogliose, con steli più forti con foglie più larghe e più verdi.

Le stesse constatazioni ho eseguite studiando i semi del veccione.

I semi normali nascevano tutti nella proporzione del cento per cento i semi trattati con perfosfato (alla dose di cinquanta centigrammi per decimetro quadrato) o non nascevano affatto, o nascevano sette o otto giorni più tardi nella proporzione del 30 per cento.

2. Studio dèlia germinazione in sabbia silicica.

Quattro bacinelle di porcellana controsegnate con i n. 1, 2, 3, 4, di una superficie di circa 20 dm² son riempite di sabbia silicica. In ciascuna bacinella si tracciano dieci solchi e in ciascun solco si dispongono ad intervalli uguali 8 cariossidi di grano. Le bacinelle 1 e 2 sono le normali, nella bacinella 3 si pongono nove grammi di perfosfato sparso nei solchi, nella bacinella 4 si spargono nove grammi di perfosfato negli interstizi dei solchi.

Tutte le 160 cariossidi normali sono nate in tre giorni. Le cariossidi della bacinella N. 3 in cui il perfosfato era stato sparso nei solchi sono nate sette giorni più tardi nella proporzione del 30 per cento. Le cariossidi della bacinella N. 4 in cui il perfosfato è stato cosparso negli interstizi pei solchi sono nate cinque giorni più tardi nella proporzione del cinquantacinque per cento appunto perchè una parte dei semi era sfuggita all'azione del perfosfato.

Queste esperienze dimostrano come il contatto diretto dei perfosfati con il seme, ne arresta la germinazione o brucia i semi stessi.

Le esperienze ripetute con le il veccione, nelle identiche condizioni hanno dato gli stessi risultati; cioè mentre il veccione normalmente à nato nella proporzione del 100 per 100, il veccione in contatto mediato o immediato con il perfosfato è nato più tardi e nelle proporzioni variabili tra il 25 e il 50 per cento secondo che il contatto con il perfosfato era stato più o meno diretto.

3. Studio della germinazione in bacinelle contenenti terra.

In due facinelle *A* e *B* ho posto della terra da giardino.

La superficie di circa 20 dm² è stata divisa in otto solchi, e in ciascun solco vi sono posti 10 cariossidi di grano. La bacinella *A* conteneva le cariossidi normali, nella bacinella *B* si sono posti 9 grammi di perfosfato. Il grano normale è nato subito, nella proporzione del cento per cento, il grano con perfosfato è nato cinque o sei giorni più tardi nella proporzione del 90 per 100. Le piantine erano esili, gli steli poco robusti, le foglioline strette, e tutte le piante erano meno colorite e meno alte delle normali.

Ho ripetuto le stesse esperienze con il veccione, ed ho constatato che il veccione seminato in terreno con perfosfato è nato più tardi, e le piantine erano meno alte delle normali, con foglioline strette e meno verdi.

4. Studio della germinazione in piena terra.

Mille cariossidi di grano sono inviluppate con fosfato monocalcico estratto con acqua bollente del perfosfato e precipitato con alcool.

Nessuna pianta è nata.

2500 mq. di terreno sono concimati con 125 chili di perfosfato e seminati con 30 chili di grano.

Trenta altri chili di grano sono seminati in altri 2500 mq, di terreno. Il grano seminato nel terreno concimato con perfosfato è nato almeno dieci giorni più tardi del grano normale e alla raccolta mentre il grano concimato con perfosfato ha dato un chilo per chilo seminato, il grano normale ha dato circa tre chili per chilo seminato (raccolta 1915).

Un agricoltore, mio amico, mi assicura d'aver nell'anno 1911 seminato quattro ettari con fave. Il terreno ben preparato venne concimato con perfosfato (titolo 16) in ràgione di 45 grammi a metro quadro. La raccolta fu pessima in confronto delle raccolte dei campi limitrofi. Anche il grano seminato successivamente in tale terreno fu in parte perduto, in modo che questo mio amico, dopo tale prova disastrosa ha del tutto abbaudonata la concimazione con il persfosfato. Gli esempi si potrebbero moltiplicare a migliaia.

Io stesso ho inviluppato ottanta semi di fava con fosfato monocalcico estratto con acqua bollente dal perfosfato e precipitato con alcool.

A lato a queste fave così concimate seminai 80 fave normali Queste sono nate tutte dopo 20 giorni. Delle concimate dopo 35 giorni ne erano nate appena la metà. Le pianticine normali erano verdi, rigogliose, le pianticine concimate esili, di un colorito verde pallido.

Durante il corso della vegetazione i caratteri differenziale fra le pianticine normali e le concimate erano notevoli ed alla raccolta le

normali hanno fornito un prodotto superiore di un terzo alle fave concimate con perfosfato.

Se si leggono le prime memorie relative alle concimazíoni con perfosfato si trova che il grano nato da terreno concimato con perfosfato dava un raccolto superiore al grano nato in terreno non concimato. Ripetute le esperienze per molti anni si è giunto alla conclusione, almeno in molte provincie d'Italia, che il perfosfato somministrato direttamente al grano non dà buoni risultati, anzi è nocivo. Si è consigliato di dare il perfosfato in modo indiretto per il tramite cioè delle leguminose.

Un primo anno si seminerebbe in terreno preparato e concimato con perfosfato una leguminosa o le erbe da foraggio, nell'anno successivo vi si seminerebbe il grano. Si dice che le leguminose ingrassano il terreno, trasformano il perfosfato e il grano potrebbe facilmente svilupparsi, ed assorbire i prodotti così trosformati dalle leguminose.

Che la raccolta del grano sia migliore quando segue una raccolta di leguminose era noto fin dai tempi i più antichi. Che le leguminose trasformino i perfosfati si può ritenere una ipotesi priva di qualsiasi fondamento.

Ma io vi ho già accennato quanto sia mai disastrosa per leguminose una concimazione con perfosfato.

Se qualche beneficio si è creduto notare con la pratica della concimazione dei perfosfati, ciò si deve ad un numero di fattori indipendenti dalla concimazione stessa. Questi fattori sono:

1° la migliore preparazione fisica delle terre;

2° la migliore rotazione;

3° i concimi organici usati qualche volta insieme con i perfosfati;

4° le neutralizzazioni o le trasformazioni del perfosfato che si possono effettuare *per una prima volta* nel terreno;

5° la presenza nel perfosfato di traccio forse sensibili di fosfato tricalcico che le acque piovute in abbondanza avranno sul terreno privato degli acidi fosforico e solforico liberi e del fosfato monocalcico. Tutti questi fattori sommati insieme avranno potuto dare qualche beneficio, una o due volte, beneficio che mai può compensare le spese della concimazione.

I perfosfati sfruttano per un anno o due le basi del terreno, finiscono per rendere sterili le terre.

Tutti gli agricoltori sono d'accordo nel ritenere che nei tempi di siccità più o meno prolungata, i perfosfati sono inutili.

In agricoltura si usano anche le scorie della defosforazione costituite di fosfato bicalcico.

Il fosfato bicalcico è solubile negli acidi organici (acido citrico e ossalico) e in alcuni ossalati e citrati Io non ho trovato traccia di acido citrico e di acido ossalico nelle terre, ed ho potuto constatare che traccie di acido citrico, o di acido ossalico arrestano la germinazione di tutti i semi dei cereali e delle leguminose.

Concimare le terre con le scorie della defosforazione è del tutto inutile perchè le scorie della defosforazione non sono assorbite dalle piante.

I cereali con la somministrazione diretta dei perfosfati subiscono un notevole arresto nella loro vegetazione.

Se la stagione si mostra piovosa il frumento direttamente trattato con perfosfato non alletta.

Gli agricoltori hanno a torto in questo caso attribuito all'uso del perfosfato il beneficio di un raccolto più elevato. Tale beneficio non è dovuto al perfosfato, ma all'arresto della vegetazione che il perfosfato ha provocato nel frumento, il quale solo perche più basso e meno sviluppato del frumento normale non subì l'allettamento.

Dal punto di vista chimico per ritenere che un principio minerale somministrato ad una pianta sia utile è necessario che tale principio si trovi in aumento nei succhi, nelle foglie, negli steli nei semi delle piante stesse.

Ripetute analisi trovano che i semi dei cereali e delle leguminose provenienti da terreno concimato con perfosfato contengono sempre una minore quantità di fosforo totale dei semi di cereali e di leguminose provenienti da terreni limitrofi che non furono concimati con perfosfato.

Riassumendo questa prima parte del mio studio si può concludere:

1. Tutto il fosforo contenuto nelle piante si trova allo stato di acido fosforico unito con le basi alcaline, alcaline terrose e forse anche con altre basi minerali. Eliminati i fosfati solubili ed insolubili

non vi è nelle piante traccia di qualsiasi altra combinazione del fosforo. Cadono così le fitine.

2. Le piante non contengono fosfato monocalcico e bicalcico (perfosfati).

3. Le piante non assorbono il fosfato monocalcico e bicalcico.

4. Il perfosfato arresta la germinazione dei semi e lo sviluppo delle piante.

5. I cereali e le leguminose che provengono da terreni concimati con perfosfato contengono meno fosforo totale dei cereali e delle leguminose che provengono da terreni limitrofi non concimati con perfosfato

6. I perfosfati distruggono i semi con i quali vengono in contatto diretto.

7. Se una concimazione minerale deve eseguirsi conviene somministrare alle piante i minerali che le piante contegono.

Azione del cloruro di ossalile sugli eteri dei naftoli.

Nota di M. GIUA.

E' noto dalle ricerche di H. Staudinger (1) e di C. Liebermann (2) che il cloruro di ossalile non sempre può essere usato per ottenere o — dichetoni, con la reazione di Friedel e Crafts.

Infatti il cloruro di ossalile, in presenza di cloruro di alluminio, si decompone lentamente in fosgene ed ossido di carbonio; questa decomposizione è completa quando si fa bollire la soluzione del cloruro di ossalile in solfuro di carbonio col cloruro di alluminio.

Il comportamento di questo cloruro acido è invero caratteristico: l'acqua lo decompone quantitativamente in anidride carbonica, ossido di carbonio ed acido cloridrico, ma non si ottiene acido ossalico. Questo acido però si forma quando il vapore del cloruro di ossalile viene in contatto del vapor d'acqua (3). D'altro canto, il cloruro di ossalile ha, il comportamento dei cloruri acidi, perchè con alcool dà

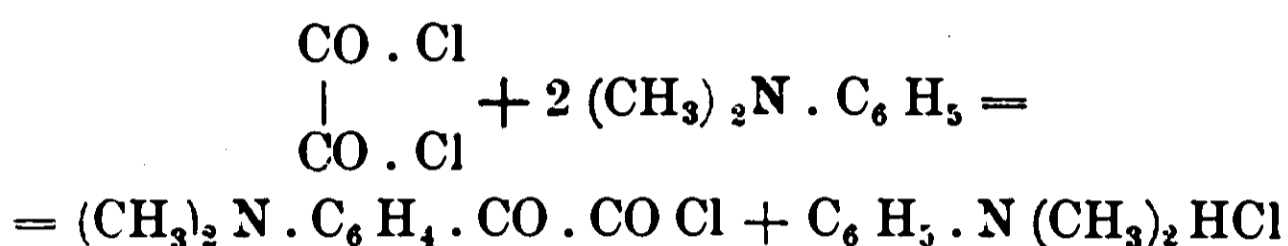
(1) Ber. *41*, 3558 (1908); *42*, 3485, 3966 (1909); *45*, 1594 (1912); *46*, 1493 (1913).
(2) C. Liebermann e Zsuffa: Ber. *44*. 202, 1453 (1911); *45*, 1186 (1912).
(3) Cfr. Meyer e Jacobson: Lehrbuch d. org. Chemie, voi. I. p. 2a 316 (1913).

l'etere, con le amine le ossamidi corrispondenti (1), col mercaptano dà tioetere (2); reagisce inoltre coi fenoli e cogli alcooli primari, secondari e terziari formando derivati dell'acido ossalico (3).

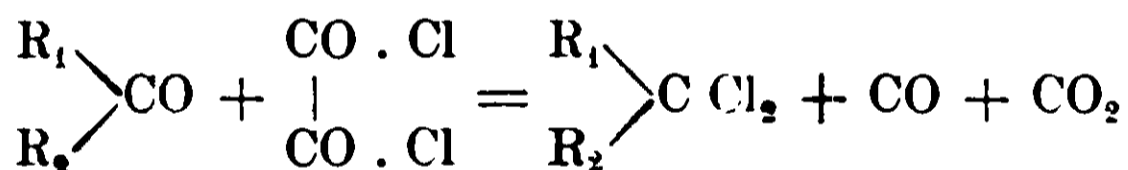
Gli studi di Liebermann hanno messo in rilievo l'azione carbossilante del cloruro di ossalile verso gli idrocarburi aromatici, come naftalina, fenantrene, acenaftene, indene, crisene, ecc.

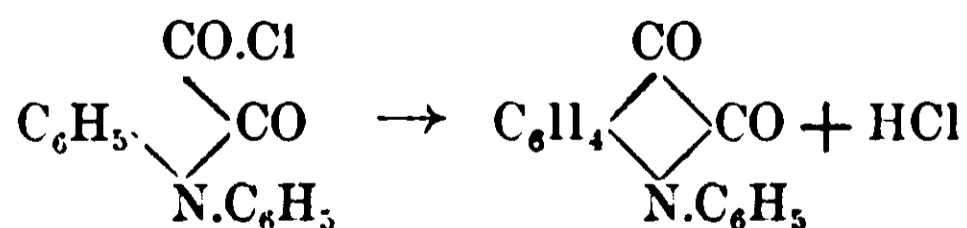
Staudinger (4) facendo reagire il cloruro di ossalile con la dimetilanilina, nel rapporto di 1 : 2, ottenne il cloruro dell'acido p-dimetil-amino-benzoil-formico. La reazione avviene secondo lo schema :

$$\begin{matrix} CO.Cl \\ | \\ CO.Cl \end{matrix} + 2\,(CH_3)_2N.C_6H_5 =$$

$$= (CH_3)_2N.C_6H_4.CO.COCl + C_6H_5.N(CH_3)_2HCl$$

In uno studio recente Staudinger (5) facendo agire a freddo l'anisolo sul cloruro di ossalile, in presenza di cloruro di alluminio, ottenne il dianisoile.

Staudinger (6) ha pure notato che il cloruro di ossalile, reagendo sui chetoni, si comporta come un cloruro di acido inorganico. Cioè dire reagisce secondo il seguente schema :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>CO + \begin{matrix} CO.Cl \\ | \\ CO.Cl \end{matrix} = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>C\,Cl_2 + CO + CO_2$$

Da ultimo ricorderò gli studii recentissimi di R. Stollé che hanno condotto ad una interessante applicazione del cloruro di ossalile. Questa sostanza reagisce coll'anilina monosostituita formando il cloruro dell'acido ossamidico, il quale. per l'azione condensante del cloruro di alluminio, produce derivati dell'isatina, secondo lo schema seguente :

$$C_6H_5\begin{matrix} CO.Cl \\ \diagdown \\ N.C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} CO \\ \diamond \\ N.C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CO + HCl$$

(1) Cfr. J. Th. Bornwater: Rec. P-B. *31*. 105 (1912); *32*, 334 (1913): *35*, 124 (1915). T. Folpmers: Rec. P-B. *34*, 34 (1915). Th. Figee: ibid. *34*, 289 (1915).

(2) Journ. chem. Soc. *95*, 1904 (1909).

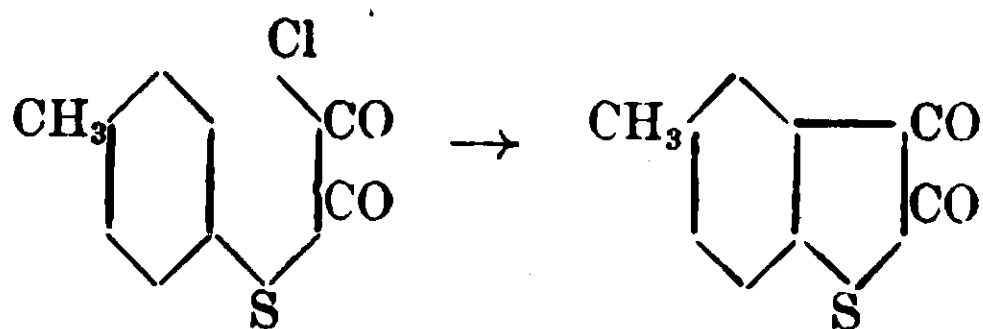
(3) R Adams e Weeks: Journ. amer. chem. Soc. *37*. 2716 (1915); *38*. 2514 (1916).

(4) Ber. *42*, 3485 (1909).

(5) Ber. *42*, 3966 (1909).

(6) Ber. *46*, 3916 (1913); *47*, 1130 (1914).

Similmente il cloruro di ossalile reagisce col tiocresolo; forma cioè il cloruro dell'acido tiocresilossalico, il quale col cloruro di alluminio dà il metiltionaftenchinone seguente:

$$CH_3C_6H_3(S)(COCOCl) \rightarrow CH_3C_6H_3<^{CO-CO}_{S}>$$

Il cloruro di ossalile è dunque un mezzo sintetico interessante, data la molteplicità del suo comportamento chimico [1].

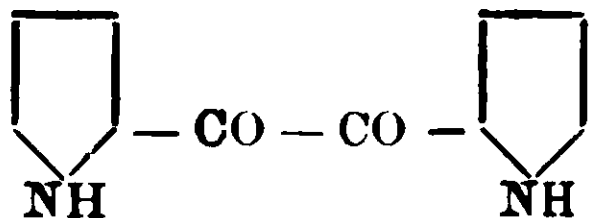
In questa Nota studio il comportamento del cloruro di ossalile con gli eteri dell'α — e del β — naftolo.

Coll'etere metilico dell'α-naftolo disciolto in ligroina e in presenza di cloruro di alluminio, si ha una reazione piuttosto vivace, e ha luogo la formazione di due sostanze: una, che si forma in piccola quantità, è un dimetossi-dinaftil-chetone, l'altra, che è il prodotto principale della reazione, è un dimetossi-dinaftoile.

La reazione coll'etere etilico del β-naftolo è più moderata della precedente: dal prodotto della reazione ho potuto isolare due sostanze: una, solubile negli alcali, che è probabilmente il lattone d'un acido o-ossi-naftilgliossilico; l'altra è un dietossi-dinaftil-chetone.

(1) Il pirrolo reagisce facilmente col cloruro di ossalile. In una prima esperienza ho fatto reagire gr. 1 di pirrolo sciolto in 15 cc. di etere anidro con gr. 1 di cloruro di ossalile. Si ha subito uno sviluppo di calore, mentre la soluzione si colora dapprima in azzurro, indi in bruno. Dopo qualche ora si separa una sostanza nerastra, fusibile ad elevata temperatura. Per ebollizione con benzolo e trattamento con carbone animale si hanno aghetti leggermente giallognoli fusibili a 200° in un olio verdastro. Questa sostanza dà con acido solforico concentrato una colorazione giallo-verdastra. Ripetendo questa esperienza in soluzione di ligroina ottenni una reazione vivace e subito la separazione della sostanza nerastra, solubile in alcool e negli acidi cloridrico e acetico, ai quali impartisce una colorazione azzurra.

La sostanza fusibile a 200° è probabilmente il dipirroile.

$$C_4H_3NH - CO - CO - C_4H_3NH$$

preparato recentemente da B. Oddo [Gazz. chim. ital. *41*, I, 248 (1911)] facendo agire il cloruro di ossalile sull'joduro di magnesio-pirrile.

Cloruro di ossalile ed etere metilico dell'α-naftolo.

A gr. 31,6 di etere del naftolo, disciolti in 200 cc. di ligroina, si aggiungono gr. 12,7 di cloruro di ossalile. Si ottiene una intensa colorazione rossa, che diventa sempre più oscura per l'aggiunta di cloruro di alluminio sublimato (gr. 21,5).

Dopo poco si ha un notevole sviluppo di acido cloridrico e indi la formazione di una massa solida, colorata in rosso-bruno. Si lascia a sè per una giornata. Si decanta la ligroina, lievemente colorata in giallo e si decompone il prodotto di addizione formatosi col cloruro di alluminio, con acqua e pochissimo acido cloridrico.

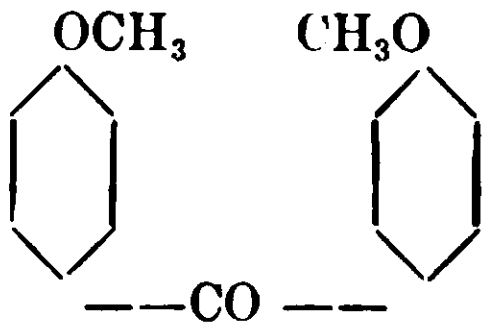
Si ottiene cosi una sostanza pastosa, abbondante che si scioglie in parte in acido acetico a caldo; resta indisciolta una sostanza gialla. Si filtra l'acido acetico caldo e dopo raffreddamento si separa una sostanza (gr. 3) in lamelle bianche lucenti che fondono a 138-39°. Dopo due cristallizzazioni da alcool etilico fonde a 142°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0.2498 di sostanza: gr. 0,1230 di H_2O; gr. 0,7378 di CO_2.

Trovato H % = 5,46, C % = 80,48.

Questi valori concordano con quelli di un chetone $(OCH_3.C_{10}H_6)_2CO$, per il quale si calcola H % = 5,26, C % = 80,70.

Questo dimetossidinaftil-chetone ha probabilmente la seguente formula di costituzione:

Negli eteri dell'α-naftolo, come risulta dai lavori di Gattermann [1] e di altri, quando è libera la posizione *para* all'ossialchile, i sostituenti entrano facilmente in detta posizione.

Il monochetone è molto solubile in benzene, acetone e cloroformio, alquanto solubile in etere di petrolio. Con acido solforico concentrato dà una colorazione giallo-rossa.

[1] Annalen, *244*, 71, (1888).

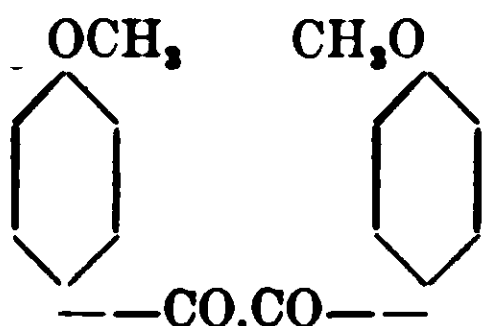
La sostanza insolubile in acido acetico (circa gr. 25) fonde grezza verso 210°; per cristallizzazione da benzene si ha in aghetti giallo-chiari che fondono a 230-31°.

All'analisi:

Gr. 0,2670 di sostanza: gr. 0,1229 di H_2O; gr. 0,7620 di CO_2.

Trovato H $\%$ = 5,12, C $\%$ = 77,83.

Per un dichetone $(CH_3O \cdot C_{10}H_6)_2(CO)_2$ si calcola H $\%$ = 4,8, C $\%$ = 77,8.

Per la ragione dianzi connata a questa sostanza spetta probabilmente la seguente formola:

Questa sostanza è pochissimo solubile in alcool ed etere di petrolio, facilmente solubile in benzene, acetone e cloroformio. Con acido solforico conc. dà una colorazione rossa.

Ho cercato di far agire su questa sostanza sia la fenilidrazina libera che l'anilina, ma nessuno dei due gruppi carbonilici reagisce, almeno nelle condizioni sperimentate. Sulla costituzione di questo chetone ho in corso esperienze, che riferirò in altra Nota.

Cloruro di ossalile ed etere etilico del β. naftolo.

A gr. 26 di etere del naftolo, disciolti in 150 cc. di solfuro di carbonio, si aggiungono gr. 10 di cloruro di ossalile e indi a poco a poco gr. 20 di cloruro di alluminio. L'etere si scioglie nel solfuro di carbonio impartendo alla soluzione un colore leggermente giallo; per l'aggiunta del cloruro di ossalile si ha una colorazione rossa.

La reazione si sviluppa lentamente con eliminazione di acido cloridrico, mentre si forma una pasta oscura, che colora tutta la soluzione. Si lascia stare per una giornata senza riscaldare, indi si decompone il prodotto di addizione con acqua e poche goccie di acido cloridrico raffreddando. Si separa una sostanza oleosa pesante, che si estrae con etere.

Il liquido etereo si tratta con soluzione di potassa caustica (25 $\%$),

si distilla, si ottiene un olio pesante che trattato con alcool metilico separa una sostanza giallastra, che cristallizza da benzene e ligroina in piccoli prismi bianchi fusibili a 184-84°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0.1082 di sostanza : gr. 0.0601 di H_2O ; gr. 0. 3228 di CO_2.

Trovato H % = 6.17, C' % = 81.36.

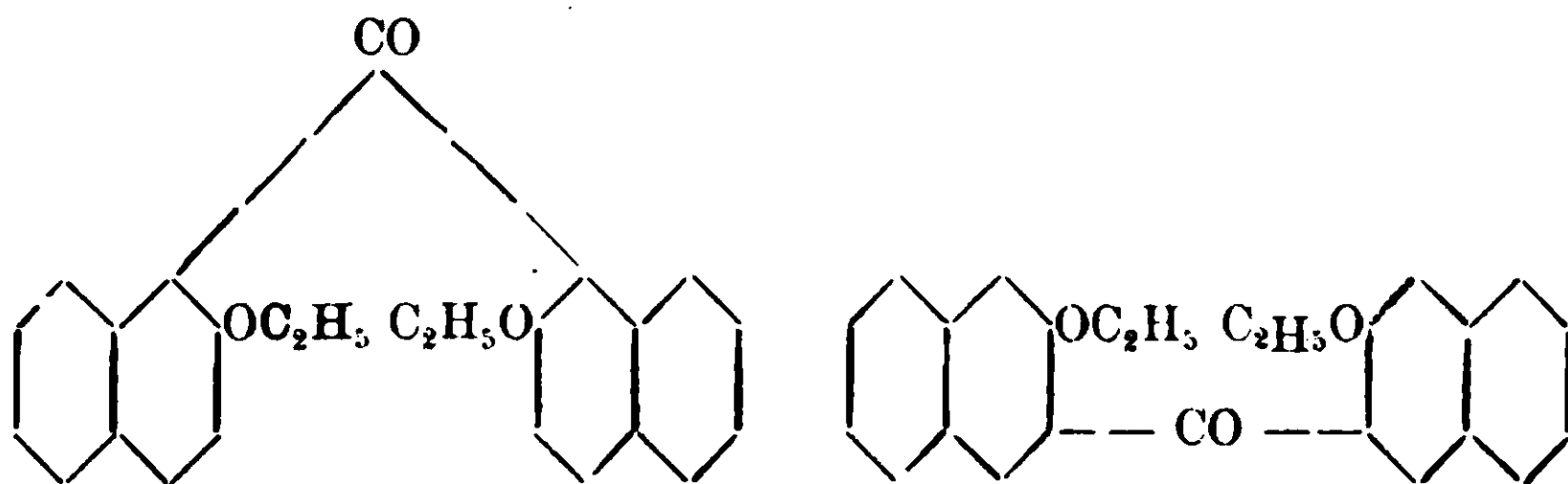
Per un chetone della formula $(C_2H_5O.\ C'_{10}H_6)_2CO$ si calcola:

H% = 5,94, C % = 81.08.

A questo chetone si deve probabilmente attribuire una delle due formole seguenti:

CO

OC_2H_5 C_2H_5O OC_2H_5 C_2H_5O

— — CO — —

É solubile molto in benzene, acetone e cloroformio, pochissimo solubile in alcool ed etere di petrolio. Con acido solforico concentrato dà una colorazione giallo-chiara.

Dalla soluzione alcalina per trattamento con acido cloridrico diluito precipita una sostanza colorata in giallo-arancio ; cristallizza da acido acetico in aghetti che fondono a 178° con decomposizione.

É solubile in alcool, etere etilico, benzene, cloroformio; poco solubile in acqua. Con acido solforico concentrato dà una colorazione rossa-carminio.

All'analisi:

Gr. 0.2267 di sostanza (seccata a 100°): gr. 0.0707 di H_2O : gr. 0.6034 di CO_2.

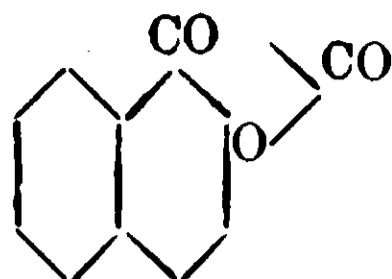
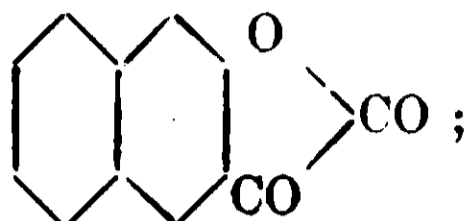
Gr. 0.2170 di sostanza (seccata su H_2SO_4) : gr. 0.0680 di H_2O; gr. 0. 5749 di CO_2.

Trovato	I	II
H % =	3.46	3.47
C % =	72.59	72.26

Questi dati analitici concordano per una sostanza della formola:

$$\text{(naftalina)}\begin{smallmatrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown O \diagup\end{smallmatrix} CO$$

oppure

$$\text{(naftalina)}\begin{smallmatrix}\diagup O \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{smallmatrix} CO\ ;$$

ossia per il lattone di un acido ossi-naftil-gliossilico.

La formazione di questo acido si può interpretare facilmente ammettendo che il cloruro di alluminio eserciti un'azione saponificante sull'etere del β. naftolo, sopratutto per l'entrata d'un sostituente in posizione *orto;* in tal modo si formerebbe con cloruro di ossalile il cloruro d'un acido ossi-naftil-gliossilico, che con l'acqua o la potassa caustica darebbe l'acido libero e quindi il lattone.

Di questa sostanza non ho potuto averne che poco più d'un grammo e quindi non ho continuato lo studio sulla costituzione sia di quest'acido, come di quella del chetone descritto in precedenza, avuto in quantità non molto superiore.

Nella reazione fra cloruro di ossalile ed etere etilico del β. naftolo, l'olio che si ottiene è costituito principalmente da una resina; ma in esso ho constatato pure la presenza di etere del naftolo inalterato.

Questa reazione merita quindi di essere ulteriormente studiata.

Roma. — Istituto Chimico della R. Università.

I composti molecolari organici.

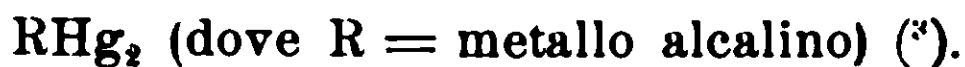
Nota I di MICHELE GIUA.

La descrizione del comportamento degli elementi chimici, che forma il tema precipuo della chimica generale, presenta oggidì tre lacune che saranno col tempo colmate in seguito ai tentativi tendenti a estendere le nostre conoscenze. Esse sono: i complessi inorganici, i composti intermetallici e i composti molecolari organici di addizione. Sui complessi inorganici, i numeri di coordinazione del Wer-

ner, illustrati da numerose e profonde ricerche sperimentali, hanno portato molta luce, tanto che, senza tema di errore, si può affermare costituire essi il più ardito tentativo di sistematica scientifica, dopo la legge periodica di Mendelejeff e Lothar Meyer. Lo stesso non si può dire dei composti intermetallici o di quelli molecolari organici. Le comuni opinioni sulla valenza sono insufficienti nei più dei casi. È noto come alcuni composti intermetallici sfuggano anche alla legge delle proporzioni definite, rendendo così di attualità la celebre polemica fra Berthollet o Proust sui limiti nelle proporzioni delle combinazioni chimiche.

Come afferma Tammann (1). il concetto di valenza ha dato frutti abbondanti in due grandi gruppi di composti chimici. quelli del carbonio e dei sali inorganici. Questi ultimi, soprattutto, sono vincolati da regole molto semplici, in cui ha un'importanza relativa il carattere chimico dell'elemento. Confrontando, invece, l'elenco dei composti intermetallici, riportato nelle pp. 222 e 223 dell'opera del Tammann, testè nominata. si vede che, dei 150 composti circa ivi contenuti, solo 35 si possono chiarire in base alla valenza salina esplicata dai metalli. E il Tammann stesso può quindi ben concludere che » basandosi sul materiale, a nostra disposizione dei composti binari, si può sostenere che le loro formole, in quanto essi composti non sono sali o non si avvicina a questi, non vengono determinate in genere dalle valenze saline note » (2).

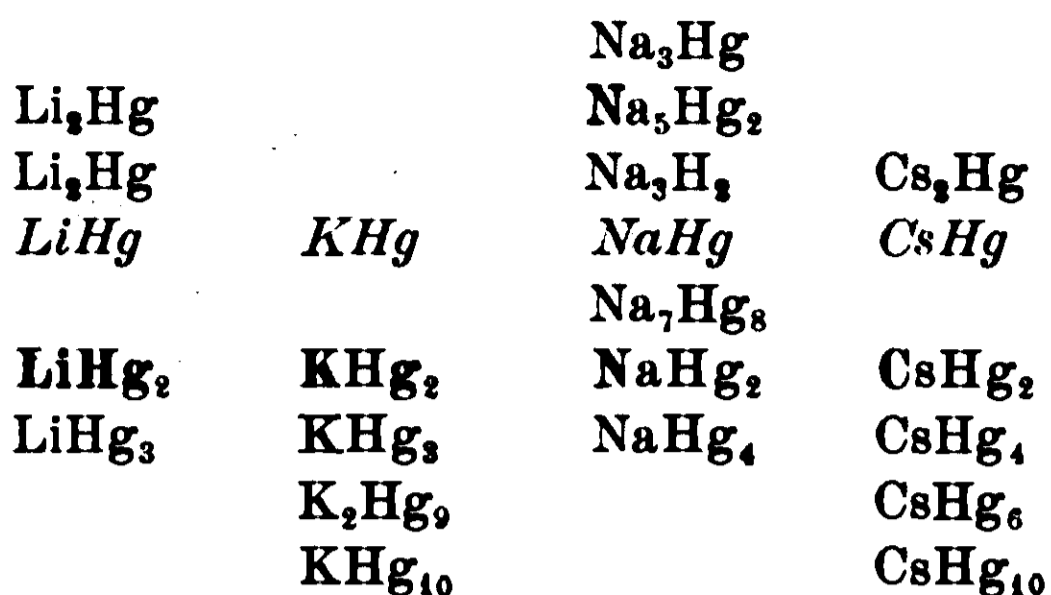
Per fermarci soltanto ad alcuni esempi, consideriamo due gruppi di composti metallici, quello delle amalgamo dei metalli alcalini, cosi ricche di individui, e quello del magnesio col tallio. Il litio, il potassio, il sodio e il cesio formano col mercurio una serie completa di composti in cui il mercurio è del tipo seguente:

$$RHg_2 \text{ (dove } R = \text{metallo alcalino) } (3).$$

Solo il rubidio forma col mercurio il composto $RbHg_6$. Ma, oltre questa serie (la più stabile, del resto), fra i metalli alcalini accennati troviamo i seguenti composti:

(1) Cfr. Lehrbuch der Metallographie: Chemie und Physik der Metalle und ihrer Legierungen, pag. 229, Leipzig, 1914.

(2) Tammann, op. cit. pag. 232.

(3) Cfr W. S. Kurnakow e G. J. Znkowsky, Zeitschr. anorg. Chemie, *52*, 416 (1907).

		Na_3Hg	
Li_3Hg		Na_5Hg_2	
Li_2Hg		Na_3H_2	Cs_2Hg
LiHg	*KHg*	*NaHg*	*CsHg*
		Na_7Hg_8	
$LiHg_2$	**KHg_2**	**$NaHg_2$**	**$CsHg_2$**
$LiHg_3$	KHg_3	$NaHg_4$	$CsHg_4$
	K_2Hg_9		$CsHg_6$
	KHg_{10}		$CsHg_{10}$

Il magnesio è notevole, perchè nei composti con gli altri metalli dà luogo a individui con un punto di fusione ben netto. Col tallio il magnesio forma i seguenti composti :

$$Mg_8Tl_3 \ , \ Mg_3Tl \ , \ Mg_3Tl_2 \, .$$

I composti che il mercurio forma coi metalli alcalini, tutti più o meno stabili, si differenziano per il loro carattere salino. Il mercurio, è vero, forma composti del tipo *RHg*; ma i composti più stabili, come ho ricordato, sono quelli dei tipo RHg_2 dove la valenza salina dei metalli alcalini non può essere riscontrata.

Questa stessa considerazione vale per i composti che il tallio forma col magnesio. E' inoltre da ricordare che nelle sue leghe con vari metalli il tallio ha un carattere doppio. Nel suo comportamento col sodio e col potassio è affine al mercurio, al cadmio, al piombo, e agli altri metalli pesanti, formando composti ben definiti e stabili, i cosiddetti *talloruri,* simili ai *mercururi, cadmiuri* e *plumburi alcalini;* ma d'altro canto esso ha la proprietà di formare soluzioni solide coi metalli pesanti, come il bismuto, il piombo, lo stagno, il cadmio e il mercurio ([1]).

Senza volere entrare, per il momento, nel campo alquanto nebuloso dei composti intermetallici, basti dire che, a parte il carattere della valenza salina dei singoli metalli, essi si uniscono spesso atomo con atomo, il che dimostra una certa semplicità nei legami che vincolano le forze molecolari. Il fatto notato da Rausch e Traubenberg ([2]) e ricordato a questo proposito dal Tammann, che nelle scariche elettriche gli atomi dei metalli trasportano quantità eguali di elettricità, può far pensare ad una natura elettrica dei composti intermetallici;

([1]) Cfr. Kurnakow e Puschin, Zeit. anorg. Chem., *52*, 430 (1907).
([2]) Phys. Zeitschr., 1912, pag. 415.

questo caso cadrebbe così sotto l'egida della seconda legge dell'elettrolisi da Faraday [1].

Ma se incertezze non lievi regnano nel campo dei composti intermetallici, il tentativo del Tammann di dare una sistematica delle combinazioni chimiche fra i metalli in base alla legge periodica è da considerarsi come una prima conquista nella ricerca delle relazioni seriali.

I composti molecolari in chimica organica, non hanno avutō finora nessuna classificazione adeguata. Prima però di entrare a trattare questo argomento, cercando di chiarire alcuni lati della questione, è necessario dire che fra i composti molecolari non comprendo le addizioni di molecole o atomi a gruppi atomici determinati, come sarebbero ad esempio, le addizioni degli idracidi ai chetoni non saturi [2], degli alcoolati ai nitrocomposti [3] del biossido di azoto ai chetoni [4], ecc. ecc. Basta ricordare le ricerche di von Baeyer, Collie e Tickle, Thiele, V. Meyer, Angeli, Hantzsch, Werner, e altri, perchè questa separazione da me fatta apparisca necessaria [5]. Fra i composti molecolari organici che finora sono rimasti inspiegati e, che sono direi quasi, strani, io comprendo i composti di addizione fra sostanze organiche, le quali, secondo le nostre conoscenze più ovvie hanno una saturazione ben definita nei legami fra gli atomi o i gruppi che entrano a formare l'assetto molecolare. Tali sono, per esempio, i composti molecolari che l'acido picrico, il trinitrobenzene (1 : 3 : 5), il trinitrotoluene (2 : 4 : 6), formano con gli idrocarburi aromatici e con le amine: inoltre sono da ricordare quelli che vari cloruri metallici formano col ciunamilidenacetofenone e -acetone [6]. Qui,

[1] Cfr. al riguardo H. C. Jones, « Trattato di chimica-fisica ». Edizione ital., pagg. 448 e 504. Milano 1913.

[2] Claisen e Claparède. Ber. *14* (350) (1881); v. v. Baeyer e Villiger, Ber., *34*, 2679 (1901); Vorländer e Mumme, Ber., *36*, 1470 (1903); Vorländer Annalen, *341*, I (1905); Francesoni e Cusmano, Gazz., *37*, II, 70 (1908).

[3] Cfr. M. Giua, Gazz., *45*, II, 348 (1915); ivi è contenuta la letteratura sul soggetto.

[4] Cfr. W. Traube, Anualen, *300*, 89 (1898).

[5] Una distinzione fra composti nei quali entrano in gioco le affinità chimiche fra atomo e atomo e quelli dovuti a forze di attrazione molecolari, sebbene discussa da tempo, è auche accennata uella bella monografia di F. W. Hinrichsen. « Ueber den gegenwärtingen Stand der Valenzlehre », contenuta nella raccolta di Ahrens, voi. VII, pag. 189 (1902).

[6] Cfr. A. Rosenheim e W. Levy, Ber., *37*, 3662 (1904)

più che alla reattività degli atomi o dei gruppi atomici contenuti nella molecola della sostanza organica. è necessario di pensare al carattere della saturazione della molecola, carattere che senza dubbio nei definisce il comportamento. Altrimenti non si potrebbero spiegare le anomalie esistenti in molti composti molecolari organici. Molte sostanze, per esempio, che hanno la capacità di addizionare n atomi o complessi molecolari monovalenti, appunto per la presenza, nella loro molecola, di n gradi di libertà nel loro stato di saturazione, non addizionano invece che $n - x$ atomi o complessi molecolari monovalenti. Perchè ciò? Evidentemente anche in questi casi, come per i metalli, la valenza ordinaria di reattività non è sufficiente a sgiegare tale comportamento.

Osservando l'elenco delle combinazioni binarie fra sostanze organiche [1], si vede che i composti di addizione molecolari hanno, nel più dei casi, una natura semplice, anche quando i componenti mostrano varii gradi o possibilità di reazione. Il caso riscontrato nelle combinazioni metalliche e, come abbiame visto, messo in evidenza dal Tammann, si rileva anche per le combinazioni molecolari organiche. Che cosa conosciamo noi della natura dei complesso molecolare? In chimica organica si è data finora importanza, e del resto giustamente, agli atomi o gruppi atomici, perchè nei processi di sostituzione, e nei caratteri fisici delle sostanze, solo essi entrano in gioco. Nella formazione dei composti molecolari organici gli atomi o i gruppi atomici sembrano esercitare una funzione limitata. Epperò mi pare lontano dal vero il paragonare i composti molecolari-organici ai complessi inorganici, per i quali vale la teoria della coordinazione di A. Werner. Bisogna inoltre notare che i complessi inorganici si formano, nel più dei casi, per reazioni joniche.

Un caso notevole di sostanze organiche che formano composti, la cui natura si può spiegare difficilmente con le comuni opinioni sulla valenza, è quello del trimetilcarbinolo col fenolo, studiato e ben stabilito da釐Paternò e collaboratori [2]. Lo studio del sistema fra dette sostanze mostra l'esistenza dei due composti seguenti:

[1] Un elenco completo dei sistemi binarii organici si trova nelle Phys. chem. Tabellen di Landolt (ultima edizione); e nei Journal de chimie physique *8*, 569 (1910); *9*. 641 (1911); *11*, 677 (1918).

[2] Cfr. Paternò e Montemartini, Gazz. *34*, II, 208 (1894); Paternò e Ampola, Gazz. *27*, II, 481 (1897); Paternò e Mieli, Gazz. *38* II, 137 (1908).

1 mol. trimetilcarbinolo + 2 mol. fenolo
2 mol. trimetilcarbinolo + 1 mol. fenolo,

nei quali è evidente, come nei composti intermetallici, la doppia funzione delle singole valenze. Nella parte sperimentale di questa Nota descrivo i composti che alcuni polinitroderivati formano col p-aminoacetofenone. Il trinitrobenzone (1 : 3 : 5) forma, col *p*-aminoacetofenone, un composto di addizione fortemente colorato in rosso ([1]); così pure si addizionano il trinitrotoluene (1 : 2 : 4 : 6) e l'acido picrico. L'addizione delle amine ai nitrocomposti è già nota da molto tempo ([2]). La formazione del composto acido picrico-*p*-aminoacetofenone si dovrebbe quindi attribuire alla presenza dei gruppi nitrici del trinitrofenolo e, *a priori*, si dovrebbe prevedere un rafforzamento nella colorazione rossa dei composti di addizione nella serie:

trinitrotoluene-trinitrobenzene-trinitrofenolo.

Al contrario, mentre il composto del *p*-aminoacetofenone col trinitrobenzene simmetrico e col trinitrotoluene è intensamente colorato in rosso, quello coll'acido picrico è giallo. Se il picrato di *p*-aminoacetofenone è da attribuirsi alla presenza dell'ossidrile fenico, nella molecola del trinitrofenolo, i gruppi nitrici non esercitano un'influenza appariscente, mentre tale influenza è visibile, in varii casi, nella somiglianza di comportamento del trinitrobenzene e del trinitrotoluene simmetrici e dell'acido picrico.

Nello studio dei casi riferiti nella parte sperimentale mi sono valso del metodo crioscopico e. dove ho separato per cristallizzazione da qualche solvente un dato composto, ho prima fuso le quantità equimolecolari delle sostanze, in modo da non allontanarmi dal metodo informatore delle mie ricerche.

Sull'importanza dell'analisi termica come metodo d'indagine anche per la chimica organica è stata spesso richiamata l'attenzione dei chimici ([3]), È bene però ricordare, con l'Abegg e col Tammann, che la capacità tra due sostanze di formare composti vale soltanto per l'intervallo di temperatura in cui il sistema viene investigato, nè esclude quindi una possibilità di formazione di composti per temperature più elevate. Il metodo termico applicato allo studio dei sistemi binarii tra sostanze organiche soffre ancora una limitazione: finora, nessuno

([1]) Sudborough e Beard, Soc. *97*, 773 (1910).
([2]) Cfr. Hopp, Annalen *915*, 866 (1882).
([3]) Cfr. Ph. A. Guye, Journal de chim. phys., vol. 8°, pag. 119 (1910).

ha studiato (e, senza dubbio, per le enormi dfficoltà sperimentali) gli effetti termici dopo la fine della cristallizzazione, i quali possono essere in relazione o con una trasformazione polimorfa o con la formazione o scomposizione di un composto.

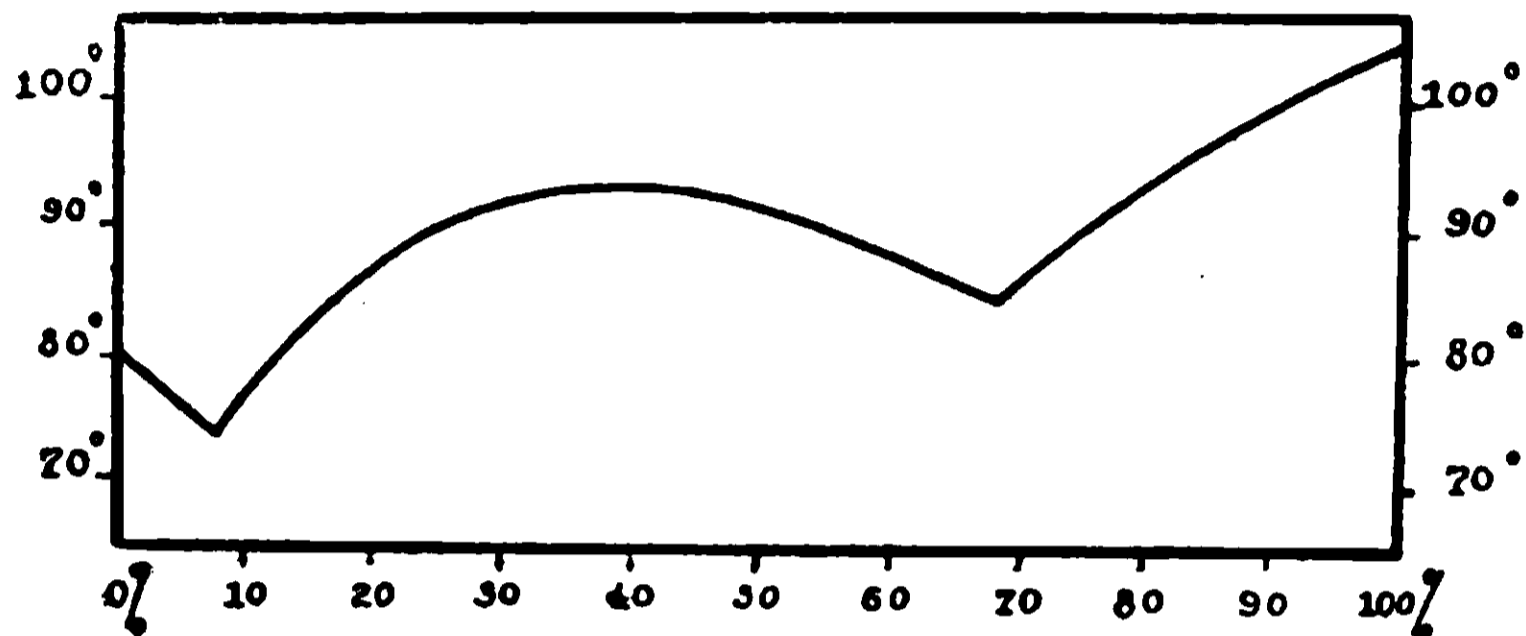
Comunque, i dati ottenuti con lo studio della curva di equilibrio fra due sostanze organiche sono molto attendibili, e il metodo offre maggior precisione di quello, comunemente seguito, della mescolanza delle due sostanze per mezzo di un solvente. Come osserva il Tammann (1), anche nello stato anisotropo, se ha luogo formazione o scomposizione di composti, questi decorrono con velocità lineari dello stesso ordine di grandezza delle velocità lineari di cristallizzazione: i punti di arresto, che si osservano nelle curve di raffreddamento, dipendono appunto da queste reazioni.

Sistema α-trinitrotoluene p-aminoacetofenone.

Quantità di trinitrotoluene	Quantità di *p*-aminoacetofenone	°/o in peso di trinitrotoluene	°/o in peso di *p*-aminoacetofenone	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
6.283	0	100	0	80°.6	—
»	0.796	89·98	10.02	77	73°
»	1.274	83.14	16.86	85.5	72.8
»	1.988	76.51	23.49	90.8	73.5
»	2.608	70.67	29.33	29.9	—
»	3.8856	61.80	38.20	94	—
»	5.418	53.69	46.31	93	—
»	7.359	46.05	53.95	90	84.75
0	5.5874	9	100	105°	—
1.2586	»	18.38	81.62	93.7	84
1.801	»	24.37	75.63	90.1	84.5
2.947	»	30.91	69.09	85 5	85
4.051	»	44.99	55.01	90	85
5.815	»	51	49	92.5	85

La curva di equilibrio (vedi figura) indica la formazione del composto 1 mol. *α*-trinitrotoluene + 1 mol. *p*-aminoacetofenone, per

(1) Op. cit. pp. 196-197.

cui si calcola 62,70 $^{0}/_{0}$ di a-trinitrotoluene e 37,30 $^{0}/_{0}$ di p–aminoacetofenone. Le miscele dei due componenti sono colorate in rosso intenso. Il composto fonde a 94°; l'eutettico fra il trinitrotoluene e il composto fonde a 73°, quello fra il composto e il p–aminoacetofenone fonde a 85°. Cristallizzando da alcool quantità equimolecolari fuse dei due componenti, si ottiene il composto in prismi rossi splendenti. Con acetone e ammoniaca dà una colorazione rosso-granato.

COMPOSTO ACIDO PICRICO + p-AMINOACETOFENONE.

Fu preparato fondendo a circa 130-135° gr. 4.58 di acido picrico con gr. 2,70 di p–aminoacetofenone. Nella fusione si ottiene una colorazione rossa, che diventa gialla col solidificarsi della massa liquida. Da alcool etilico cristallizzano aghetti gialli fusibili a 130–131°.

Gr. 0,1740 di sostanza dettero cc. 19.50 di N (t = 14°, H=748).

Per gr. 0,6768 di sostanza si adoperano cc. 17.80 di soluzione $\frac{n}{10}$ di $Ba(OH)_2$.

Calcolato per $C_6H_3O_7N_3.C_8H_9ON$	Trovato
N.$^{0}/_{0}$= 12.06	N.$^{0}/_{0}$= 12.90
acido picrico $^{0}/_{0}$ = 62,91	acido picrico $^{0}/_{0}$= 60,34.

La determinazione dell'acido picrico fu eseguita titolando con soluzione di barite e usando come indicatore il tornasole.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Azione della piridina e della piperidina sopra alcuni composti organici solforati.

Nota III di M. RAFFO e O. BALDUZZI.

(Giunta il 10 dicembre 1916).

La solfurea può essere preparata in modi svariati; però la preparazione classica, resta ancora quella di Reynolds ([1]), cioè per fusione del solfocianato d'ammonnio, cioè per trasformazione molecolare:

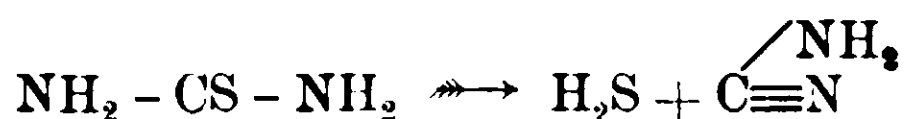
$$S = C = N - NH_4 \twoheadrightarrow NH_2 - CS - NH_2$$

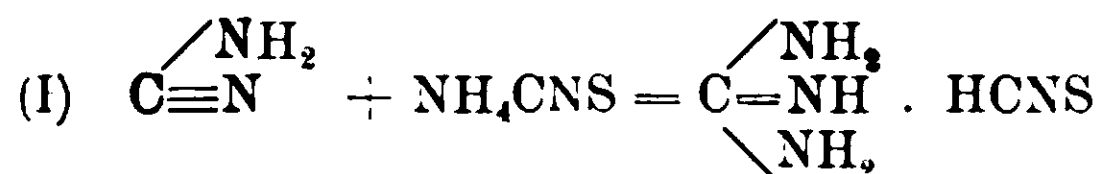
La trasformazione del solfocianato non è però completa, poichè la solfurea formatasi, per riscaldamento torna a dare in parte del solfocianato ammonico.

D'altra parte Claus ([2]) potè constatare che la solfurea può essere trasformata in solfocianato d'ammonio. allorquando essa venga scaldata con acqua in tubo chiuso a 140°.

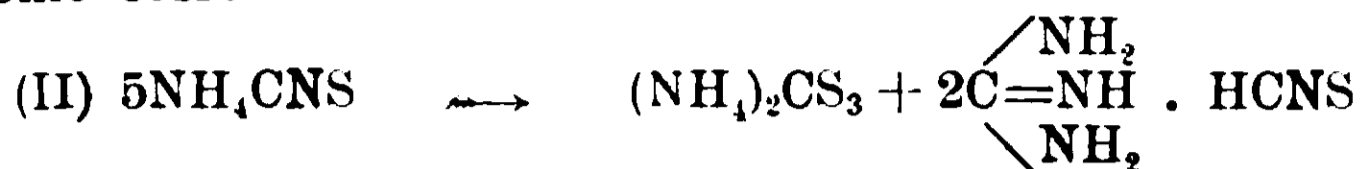
Secondo Delitsch ([3]) e Volhard ([4]), il solfocianato d'ammonio scaldato a 180-184° per la durata di 20 ore, conduce alla formazione di guanidina allo stato di solfocianato e la reazione procederebbe in diverse fasi.

Cosicchè dapprima, si formerebbe solfurea, la quale perderebbe in seguito una molecola di acido solfidrico per generare cianamide:

$$NH_2 - CS - NH_2 \twoheadrightarrow H_2S + C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \\ \equiv N\end{smallmatrix}$$

Questa, reagendo a sua volta con l'eccesso di solfocianato ammonico presente, fornirebbe per addizione il solfocianato di guanidina:

$$\text{(I)} \quad C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \\ \equiv N\end{smallmatrix} + NH_4CNS = C\begin{smallmatrix}\nearrow NH_2 \\ = NH \\ \searrow NH_2\end{smallmatrix} . HCNS$$

([1]) - Ann. 150, 224.
([2]) Ann. 179, 141.
([3]) J. pr. Chem. (2), IX, p. 2.
([4]) J. pr. Chem. (2), IX, p. 15.

La formazione di questo solfocianato è stata anche spiegata dai citati autori, ammettendo che il solfocianato ammonico, venga direttamente decomposto in solfocianato di guanidina e in tritiocarbonato d'ammonio così:

$$(II)\ 5NH_4CNS \longrightarrow (NH_4)_2CS_3 + 2C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} . HCNS$$

Che la reazione vada nel modo più sopra indicato e che si formi cioè, come prodotto intermedio, la cianamide è cosa provata dallo stesso Vohlard [1], poichè facendo lungamente bollire una soluzione acquosa di solfurea con ossido giallo di mercurio, egli constatò che avveniva la desolforazione della solfurea. Questa liberava acido solfidrico che veniva trattenuto dall'ossido di mercurio, e nel contempo si formava una base che è la cianamide. Adoperando l'ossido di mercurio come desolforante, il citato autore non dice però di aver ottenuto guanidina.

Proseguendo le nostre ricerche sopra il comportamento della piridina con le sostanze solforate organiche, di cui abbiamo già parlato in due precedenti memorie [2], abbiamo sottoposto la solfourea al trattamento con piridina, facendo bollire a ricadere la soluzione piridinica di solfourea. Fu constatato che mentre avviene la desolforazione della solfourea, come pel trattamento con ossido di mercurio giallo, il prodotto finale che si ottiene è il solfocianato di guanidina. Ciò sta a provare che, come prodotti intermedi, si devono formare tanto la cianamide, quanto il solfocianato di ammonio, proveniente da parziale trasformazione della solfourea. L'azione catalitica della piridina si manifesterebbe nel senso che alla temperatura d'ebollizione della soluzione piridinica di solfurea, di poco superiore a 116°, si avrebbe immediata desolforazione della solfourea e conseguente formazione di cianamide, come avviene appunto col trattamento mediante ossido giallo di mercurio. Noi non abbiamo potuto riscontrare la cianamide, perchè nel contempo si ha trasformazione di sol-

(1) J. pr. Chem. (2), IX, p. 25.
(2) Gazz. Chim. XLIV parte I, pag. 105; XLV parte I, pag. 28.

fourea in solfocianato ammonico, che reagendo con la cianamide genera immediatamente solfocianato di guanidina. Ciò conferma le spiegazioni date da Vohlard, per quanto riguarda la trasformazione della solfourea in cianamide, con l'intervento dell'ossido di mercurio.

La formazione del solfocianato di guanidina dalla solfourea per opera della piridina, viene a dar ragione alle esperienze di Delitsch e Vohlard, con la differenza, che mentre questi autori ottengono solfocianato di guanidina, riscaldando per 20 ore la solfurea a 180°-185°, nel caso nostro il solfocianato di guanidina si ottiene immediatamente, e a temperatura assai inferiore.

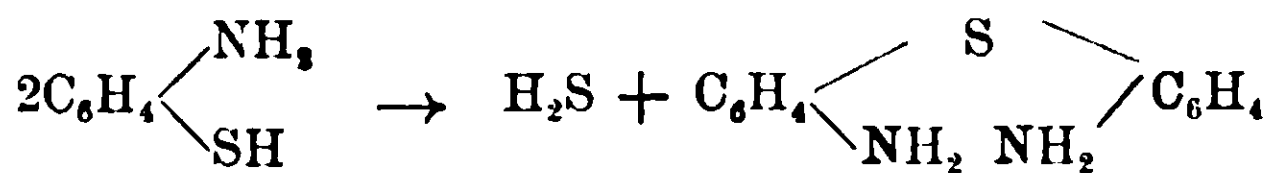
I prodotti finali della reazione fra solfourea e piridina da noi riscontrati sono: l'*acido solfidrico* e il *solfocianato di guanidina* ed una sostanza che venne da noi ritenuta *tritiocarbonato d'ammonio.* Epperò ammettiamo che nella trasformazione della solfourea, si possano avere tutte le reazioni citate e quindi da una parte cianamide, solfocianato ammonico, e conseguente formazione di solfocianato di guanidina (I); da altra parte quest'ultimo sale e tiocarbonato d'ammonio, proveniente dalla trasformazione del solfocianato d'ammonio (II).

***

Sciogliendo il *tioamidofenolo* in piridina e scaldando le sue soluzioni all'ebollizione, si svolge idrogeno solforato, e come prodotto finale, si ottiene *solfuro diamidofenile.*

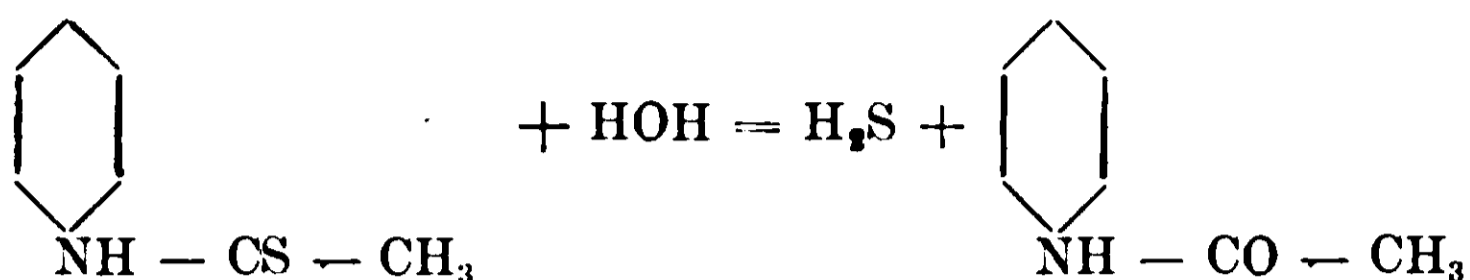
Si tratta evidentemente di semplice svolgimento di idrogeno solforato proveniente da due molecole di tioamidofenolo. La reazione è la seguente:

$$2C_6H_4\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown SH\end{matrix} \rightarrow H_2S + C_6H_4\begin{matrix}\diagup & S & \diagdown \\ \diagdown NH_2 & & NH_2 \diagup\end{matrix}C_6H_4$$

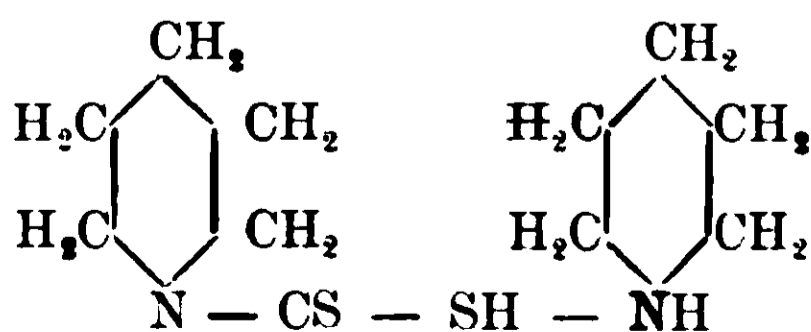
***

Le soluzioni di *tioacetanilide* in piridina portate all'ebollizione svolgono, come nel caso precedente, idrogeno solforato e alla fine della reazione si ottiene *acetanilide.*

La formazione di quest'anilide viene spiegata ammettendo che la piridina non completamente anidra, abbia reagito sopra il composto solforato in questo modo:

$$C_5H_5N-CS-CH_3 + HOH = H_2S + C_5H_5N-CO-CH_3$$

***

L'azione desolforante della piridina sopra le sostanze solforate organiche citate nella presente memoria e in quelle che la precedono, non è però azione esclusiva di questa base. Da nuove nostre esperienze, abbiamo potuto stabilire, che anche la piperidina si comporta in modo analogo. Per ora ci siamo limitati allo studio di un solo composto organico, e cioè alia *difenilsolfourea.* Questa sostanza sciolta in piridina e scaldata all'ebollizione in apparecchio a ricadere, svolge anch'essa, come nel caso della piridina, idrogeno solforato; però si osserva che lungo il refrigerante si deposita una sostanza costituita da aghi lunghi e bianchi, che non ci è stato possibile di analizzare, poichè si scompongono con estrema rapidità, anche se subito raccolti e seccati nel vuoto. Noi crediamo che si tratti di solfidrato di piperidina, perchè il prodotto odora fortemente di idrogeno solforato e di piperidina, e ha inoltre tutte le reazioni del gas solfidrico e di quella base.

Dopo avere lasciato bollire la soluzione di difenilsolfourea in piperidina, fino a che non si formavano più cristalli lungo il tubo del refrigerante e perciò fino a desolforazione completa, si ottennero come prodotti finali *anilina, trifenilguanidina.* ed una sostanza che fonde a 169°-171° e che corrisponde al *tiocarbamato di piperidina* che ha la seguente formula di costituzione:

$$(CH_2)_5N-CS-SH-NH(CH_2)_5$$

Questa sostanza fu già ottenuta da Cahours ([1]) per azione diretta del solfuro di carbonio sulla piperidina; egli la descrive come un prodotto formato da aghi fondenti a 172°. Più tardi E. Maas ([2]) ottenne per azione del solfuro di carbonio sopra l'aldeide aminovalerianica un prodotto pure in aghi fondenti a 169°-171°, che l'autore ritiene essere identico al prodotto di Cahours.

Nella reazione fra difenilsolfurea e piperidina abbiamo anche noi constatato che si forma quella sostanza che corrisponde, e all'analisi e al punto di fusione, al prodotto ottenuto da Maas, e riscontrammo anche anilina, solfuro di carbonio, idrogeno solforato e trifenilguanidina, analogamente a quanto venne osservato da uno di noi in una precedente memoria ([3]).

Il tiocarbamato di piperidina ottenuto, si forma appunto per azione del solfuro di carbonio, che si libera nella reazione fra piperidina e difenilsolfourea sopra l'eccesso di piperidina presente. Le esperienze fatte fra difenilsolfurea e piperidina vengono a confermare i risultati delle precedenti esperienze fra quel composto solforganico e la piridina poichè, mentre questa base bolle a 116°, la piperidina bolle a 106°, e tuttavia si ha di già trasformazione della difenilsolfourea nei prodotti sopra indicati.

PARTE SPERIMENTALE.

Solfourea e piridina. — Grammi 20 di solfourea vennero sciolti a caldo nella minor quantità possibile di piridina, e portati all'ebollizione in apparecchio a ricadere. Si notò immediato svolgimento di idrogeno solforato e per prolungata ebollizione, lungo il refrigerante si deposero dei cristalli aghiformi di colore giallastro molto deliquescenti. Dopo tre giorni di ebollizione della massa, si raccolse questo prodotto che venne sciolto in acqua. La soluzione dava le reazioni dell'ammoniaca e trattata con acido cloridrico depose un olio pesante di color rosso bruno, che fu separato, ma non ci fu possibile analizzarlo data la piccola quantità di prodotto. Noi crediamo che quest'olio corrisponda all'acido tiocarbonico anche pel fatto che

([1]) Ann. Chim. et Phys. (3), XXXVIII, p. 88; Be., XVII, p. 514.
([2]) Be., XXXI, p. 2689.
([3]) Gazz. Chim.' XLIV, parte I, pag. 105.

il suo sale ammonico può formarsi, come abbiamo detto, per trasformazioni del solfocianato ammonico (II), che si genera alla sua volta dalla solfourea.

La soluzione piridinica di color bruno intenso, venne distillata per separare la piridina in eccesso, ed il residuo costituito da una massa nera peciosa, fu trattato con acqua bollente e filtrato. In tal modo si ottenne una soluzione quasi completa; il liquido di color bruno, trattato con carbone animale si fece limpido e scolorito. Concentrato forma una massa cristallina deliquescente e facilmente alterabile all'aria, poichè assume ben tosto un color rosso scuro. Le sue soluzioni acquose accusavano reazione acida e trattate con cloruro ferrico, davano la reazione caratteristica dei solfocianati.

Il prodotto ottenuto, per la sua facile tendenza ad alterarsi, per le molte impurità che lo accompagnavano e anche perchè assai deliquescente, non ci fu possibile analizzarlo. La reazione del cloruro ferrico ci indicò che si trattava di un solfocianato, quindi per le ragioni che abbiamo esposte più innanzi pensammo che fosse solfocianato di guanidina. Allo scopo di poter ottenere un composto stabile e tale da potersi analizzare, trattammo la soluzione acquosa con acido ossalico in lieve eccesso; trascorse 24 ore si raccolse il prodotto cristallino ottenuto e si saggiò il liquido filtrato con cloruro ferrico. Esso accusava la reazione dell'acido solfocianico. Il prodotto cristallino di colore lievemente giallognolo, purificato più volte dall'acqua bollente, diede dei prismi scoloriti che non possiedono un punto netto di fusione; essi si depongono sopra i 200° e le loro soluzioni acquose accusano reazione acida. Sottoposto all'analisi diedero i seguenti risultati:

gr. 0,1977 di sot. diedero gr. 0,1565 di CO_2
» » » » 0,0981 di H_2O
» 0,4748 » » 0,1588 di CaO

Per l'ossalato di guanidina $CH_5N_3 . C_2H_2O_4 . H_2O$

	Calcolato %	Trovato %
C	- 21,55	21,59
H	- 5,39	5,51
$C_2H_2O_4$	- 53,89	53,75

Tioamidofenolo e Piridina. — Grammi 20 di tioamidofenolo vennero sciolti in piridina e scaldati all'ebollizione in apparecchio a ricadere, fino a che non si avvertiva più svolgimento di idrogeno solforato. Ad operazione finita si ottiene un liquido di color rosso aranciato, da cui fu separata per distillazione la piridina. Il residuo venne trattato con acqua, portato all'ebollizione e filtrato; si ottenne così un liquido di aspetto lattiginoso, che lasciato in riposo abbandonò una sostanza cristallizzata in aghi, che purificati successivamente nell'acqua bollente, fondevano a 85°-86°.

Sottoposti all'analisi diedero i seguenti risultati:

gr. 0,2142 di sost. diedero gr. 0,5239 di CO_2
» » » » » 0,1100 di H_2O
» 0,3871 » » » 0,4132 di $BaSO_4$

Per $C_{12}H_{12}N_2S$

Calcolato %			Trovato %
C	-	66,66	66,70
H	-	5,55	5,70
N	-	12,91	—
S	-	14,86	14,66

Tioacetanilide e Piridina. — Gr. 20 di sostanza vennero sciolti in piridina e la soluzione fu portata all'ebollizione in apparecchio a ricadere fino a che non si svolgeva più idrogeno solforato. Dopo tre giorni la reazione è finita e distillando la piridina, rimane quale residuo una massa bruna che fu trattata con etere. La soluzione eterea venne evaporata, e il residuo dell'evaporazione fu trattato con benzolo bollente; il filtrato lasciato raffreddare, diede una sostanza cristallizzata in lamine. Si raccolse il prodotto cristallino alla pompa, si lavò con poco benzolo e si purificò cristallizzandolo dall'acqua bollente. Lamine che non contengono e solfo e che fondono a 114°. La mescolanza con acetanilide purissima e il prodotto ottenuto fondeva alla stessa temperatura.

All'analisi diede i seguenti risultati:

gr. 0,1990 di sost. diedero gr. 0.5196 di CO_2
» » » » » 0,1227 di H_2O

Per C_8H_9ON

	Calcolato %	Trovato %
C	- 71,11	71,21
H	- 6,66	6,85
N	- 10,40	—

Difenilsolfourea e Piperidina. — La sostanza solforata venne sciolta in piperidina a caldo; poi si portò all'ebollizione in apparecchio a ricadere. Si notò subito svolgimento di idrogeno solforato, analogamente a quanto uno di noi [1] osservò nella reazione fra piridina e difenilsolfourea. Per ebollizione prolungata, si formò lungo il refrigerante una sostanza cristallizzata in lunghi aghi, molto instabile, poichè appena raccolta, si scompone anche nel vuoto. Epperò l'analisi di questo prodotto non ci fu possibile tentarla; essa dà la reazione dell'idrogeno solforato e odora fortemente di piperidina cosicchè noi crediamo si tratti del solfidrato di questa base. Quando non si formano più cristalli lungo il tubo refrigerante, cessa anche lo sviluppo di idrogeno solforato. A questo punto si può ritenere la reazione come giunta a termine.

Il prodotto rimasto venne distillato fino a 106° per separare la piperidina; indi si continuò a distillare a frazioni la massa semiliquida residuale di color bruno. Fra 153° e 165° si raccolse un liquido che successivamente distillato, dà fra 164°'165°, un liquido oleoso e denso che ne costituisce la parte più abbondante. Questo olio fu trattato con etere secco, dal quale si ebbe un precipitato formato di cristalli, che vennero purificati facendoli cristallizzare ripetutamente dall'alcool bollente. Da questo solvente si separano per raffreddamento delle bellissime lamine che fondono a 169°-170°.

Il prodotto diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1404 di sost, diedero gr. 0,2772 di CO_2
» » » » » 0,1140 di H_2O
» 0,1096 » » cc, 10,3 di N - T 10° B.757

(1) Gazz. Chim.. loc. cit.

Per $C_{11}H_{22}N_2S_2$ (Tricarbamato di piperidina).

	Calcolato %	Trovato %
C	53,70	53,84
H	9.00	9,02
N	11,40	11,21

Separato l'olio che diede origine al prodotto suaccennato, si proseguì la distillazione frazionando. A 180°-182° si ebbe una porzione di liquido, che dalle proprietà e dal punto di ebollizione risultò essere anilina.

Il residuo della distillazione era una massa peciosa di color bruno intenso; essa si sciolse in parte nell'etere solforico. La soluzione eterea fu acidificata con acido solforico diluito, e il liquido solforico, separato dall'etereo, venne decolorato con carbone animale. Dopo avere scacciato l'etere che si trovava nel liquido acido, fu aggiunta ammoniaca fino a reazione alcalina. Lasciato in riposo, il liquido depose dopo 24 ore un precipitato color giallastro, che venne più volte purificato dall'alcool bollente in presenza di carbone animale. Il prodotto cristallizza in prismi che fondono a 143°.

Dato il pnnto di fusione e l'analogia con le reazioni già note fra la difenilsolfurea e piridina [1]. non esitiamo a credere che il prodotto sia *trifenilguanidina.*

Credemmo cosa ovvia analizzare il prodotto, tanto più che mescolando la nostra sostanza con trifenilguanidina pura, la mescolanza fondeva o 143°.

Bologna — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

[1] Gazz. chim.. loc. cit.

I composti molecolari organici.

Nota II di MICHELE GIUA.

In una Nota precedente[1] ho trattato brevemente delle combinazioni molecolari organiche, mettendo in evidenza alcuni caratteri peculiari che valgono a distinguere queste combinazioni dalle altre numerose che si riscontrano nello studio della chimica generale.

Questo campo è rimasto finora oscuro. In vero, se si pensa al numero delle combinazioni che nella chimica sfuggono ai principi comunemente ammessi come fondamentali, tale oscurità non deve destare meraviglia. Il progresso della chimica teorica si è finora aggirato intorno ai cosidetti « composti atomici » e la teoria della capacità variabile di saturazione degli elementi, che promana dalle classiche ricerche di Frankland, si può considerare nel suo sviluppo completa.

Diverso è il caso delle « combinazioni molecolari » o, secondo Berzelius, dei cosidetti « composti di ordine superiore ». In questa grande classe vengono compresi comunemente composti affatto differenti: tali i « sali complessi » e i « composti molecolari ». I due gruppi di combinazioni hanno in comune questo carattere che essi, risultando dall'unione di due o più molecole di composti atomici, non si possono interpretare in base alla teoria ordinaria della valenza, la quale stabilisce l'esistenza, tra atomo e atomo, di uno scambio di forze o di legami peculiari, indicanti un grado di saturazione definito. Tuttavia è facile scorgere subito fra questi due gruppi un carattere di differenziazione. Mentre i complessi inorganici si formano quasi sempre per reazioni joniche e le loro soluzioni contengono sempre joni complessi, le combinazioni molecolari organiche non hanno un carattere jonico o atomico. risultando esse dallo stato di saturazione delle molecole componenti. A quest'ultimo gruppo fanuo riscontro nella chimica inorganica i così detti « sali doppi » e i « composti intermetallici ».

Infatti, mentre i primi esistono, anche in soluzione, come una miscela dei singoli sali, gli ultimi non si possono spiegare in base alla valenza salina normale dei metalli. Nelle combinazioni chimi-

[1] Rendic. Acc. Lincei *25*. I, 99 (1916).

che fra i metalli è giocoforza pensare ad un legame atomico diverso dall'ordinario, forse di natura molto semplice, come è facile arguire dal fatto che i metalli, nel più dei casi, si uniscono atomo con atomo [1].

Questa memoria è divisa in quattro parti: una *parte storica*, dove si pone il problema delle combinazioni molecolari organiche nei limiti del suo sviluppo; una parte seconda sulla *natura delle combinazioni molecolari organiche*, una terza sulla *classificazione* di dette combinazioni e una parte quarta sulle *combinazioni labili molecolari*. Altre relazioni, quali quella della forma cristallina fra le sostanze capaci di formare combinazioni molecolari e le stesse combinazioni, saranno discusse in altri lavori.

PARTE STORICA.

Il concetto di « composto molecolare » fu introdotto nella Chimica da Cannizzaro e da Kekulé. Al congresso di Karlsruhe, nel 1860, Cannizzaro mise chiaramente in luce l'esistenza di composti molecolari distinti da quelli atomici. Egli disse allora e ripetè poi al Congresso degli scienziati italiani riunitosi a Palermo nel 1875 [2]; « Se venisse dimostrato che quando una sostanza gassosa diviene solida e cristallizzata, più molecole di essa si riuniscono per formare una particella o sistema molecolare, allora diverrebbe probabile che questa unione fra più molecole possa anche farsi tra molecole di diversa natura. Nascerebbero così particelle composte, nelle quali le quantità dei composti sarebbero nel rapporto dei pesi molecolari per numeri intieri. Queste particelle composte non potrebbero mai esistere allo stato gassoso; la cagione che riunirebbe le molecole non sarebbe quella stessa che riunisce gli atomi nelle molecole, cioè quella che chiamasi valenza, o atomicità, ma sarebbe quella stessa che riunirebbe in sistemi le molecole della stessa sostanza nei solidi ».

Kekulé poggiò la sua ammissione delle combinazioni molecolari sopra un principio riconosciuto in seguito errato. Questo principio, ammesso dallo stesso Kekulé nel 1864 è il seguente: « L'atomicità degli elementi e una proprietà fondamentale degli atomi, in

(1) Cfr. la Nota già citata.
(2) Cfr. Gazz. chim. ital. 5, 251 (1875).

variabile come il loro peso atomico ». In una polemica con Wurtz e Naquet, Kekulé discusse il problema dell'atomicità degli elementi ([1]) e pur fondandosi sul principio, ora accennato, della valenza *assoluta* e *costante*, fu costretto ad ammettere una differenza profonda fra i composti di uno stesso elemento; egli cioè ammise l'esistenza di composti nei quali gli elementi sono presenti nella supposta valenza normale e di altri composti distinguibili per una struttura più intima. Questi ultimi egli chiamò *composti molecolari*.

Tale denominazione si è ancora mantenuta nella nostra scienza per spiegare la struttura di tutte quelle sostanze per le quali, oltre ad ammettere un legame fra atomo ed atomo, è necessario ricorrere ad un legame molecolare.

Avversari di questa teoria delle combinazioni molecolari furono Mendelejeff ([2]) e Lothar Meyer ([3]). Mendelejeff attribuisce la distinzione fatta da Kekulé ad una « incompletezza del concetto dell' atomicità » e di parere differente non si mostra il Meyer, in quanto egli cerca di interpretare in base alla teoria della valenza sostanze che contengono acqua di cristallizzazione.

Il Blomstrand, che è da ricordare come uno dei critici più sagaci dei principi teorici della chimica, nella sua opera « Die Chemie der Jetztzeit » non nega un certo valore alla distinzione di Kekulé. « L'ipotesi dei composti molecolari - egli scrive ([4]) - non può essere considerata come superflua. Si è ammessa la loro esistenza da quando si apprese a considerare i corpi materiali come composti chimici. E probabilmente essi dovranno essere ammessi, sebbene in numero sempre più limitato, dopo le conquiste degli ultimi decenni. È diventato compito precipuo della chimica moderna spiegare atomisticamente, cioè dalla capacità di saturazione degli elementi, i composti che prima si spiegavano più o meno decisamente come molecolari ». Ed invero i tentativi di Blomstrand miravano a portare chiarezza nel campo dei complessi metallo-ammoniacali, per cui egli ammise dei concatenamenti dell'azoto pentavalente in analogia con quelli del carbonio tetravalente.

([1]) Cfr. E. v. Meyer — Storia della Chimica -ediz. ital. p. 351 (1915).
([2]) Ber. *3*, 423 (1870).
([3]) Ber. *6*, 104 (1873).
([4]) Cfr. p. 126 (1869).

Lo sviluppo storico dei complessi inorganici è noto. Con lo Jörgensen [1] e sopratutto con A. Werner [2] si giunge alla sistematica di tali combinazioni, mentre si allarga il contenuto della vecchia teoria della valenza, con l'ammissione di un numero massimo di coordinazione, capace di interpretare razionalmente i molteplici e notevoli casi di isomerie inorganiche.

Così le combinazioni molecolari della chimica inorganica vengono inquadrate nella teoria generale della valenza.

Diverso è il caso dei composti molecolari organici. Storicamente non si è fatta una distinzione netta fra composti molecolari organici che contengono una parte ionizzabile e composti nei quali ha grande importanza il carattere di saturazione della molecola organica. Per questa separazione, necessaria per comprendere il tema che svolgerò nelle pagine che seguono, non ho che a riferirmi a quanto ho detto nella nota precedente.

I composti molecolari nei quali, insieme ad una molecola organica definita si trovano una, due o più molecole jonizzabili si possono interpretare se non completamente, almeno in grado sufficiente, con la comune teoria della saturazione e dei legami di valenza.

In queste combinazioni hanno grande influenza i singoli gruppi, i quali, a seconda della loro natura, godono la proprietà di addizionare molecole jonizzabili, come idracidi, alcoolati, alogeni, ecc. Il fatto che alcune di queste molecole jonizzabili siano legate in modo « labile » non può servire come criterio per allontanare detti composti dal quadro della valenza ordinaria. Di passaggio accennerò alle ricerche di D. Vorländer [3], il quale ha tentato d'interpretare il meccanismo di tali combinazioni. Secondo Vorländer fra gli addendi esiste sempre, come in ogni reazione chimica, una differenza di potenziale. A seconda del valore grande o piccolo di questa tensione si possono stabilire i due schemi di reazione seguenti:

↑ ↑ ↑ ↑
A B

(1) J. pr. Chem, *25*, 83, 321 (1882); *28*, 227 (1883); *30*, 1 (1884); *31*, 49, 262 (1885).

(2) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3.a edizione 1913.

(3) Annalen, 341, 1 (1905).

I chetoni non saturi, ad esempio, si uniscono con gli acidi ed alcuni sali; quando nel doppio legame la molecola agisce con grande intensità è valevole lo schema A e i prodotti di addizione, per lo più colorati, sono facilmente decomponibili. Lo schema B indica che la molecola agisce con piccola intensità formando composti incolori, più stabili.

Natura dei composti molecolari organici.

La teoria formale della valenza ha introdotto la distinzione tra composti *atomistici* e composti *molecolari*. Giova ricordare che questa distinzione non porta chiarezza di sorta nel nostro campo. Giacchè lascia insoluta la questione del legame esistente nei composti molecolari. Secondo i criteri comunemente ammessi, un composto molecolare deve possedere le proprietà dei costituenti. Si vede subito come questo enunciato non trovi riscontro nella realtà. Spessissimo nei composti molecolari alcune proprietà dei costituenti vengono o esaltate o affievolite; ciò nonostante non si ha a che fare con composti atomistici. Nella mia Nota precedente ho ricordato come i composti che il p. amino-acetofenone forma col trinitrotoluene 1: 2: 4: 6 e col trinitrobenzene 1: 3: 5 siano intensamente colorati in rosso, mentre i costituenti sono incolori. Nel contempo la colorazione intensa che i nitrocomposti aromatici dànno con l'ammoniaca in soluzione di acetone non viene affievolita quando i nitrocomposti sono combinati con altre molecole. Nella tabella seguente riporto alcuni dati sopra vari composti di addizione dei trinitrotolueni α, β e γ i quali, pur essendo colorati dal giallo al rosso granato, mentre i costituenti non lo sono affatto, conservano tutti la caratteristica reazione colorimetrica che i predetti trinitrotolueni dànno con l'ammoniaca in soluzione di acetone.

Composto d'addizione	Punto di fusione	Colorazione con NH_3 in soluzione di $CH_3 . CO . CH_3$	
		Nitrocomposto	Combinazione
α-trinitrotoluene-acenaftene	109.5–110°	Rossa vinosa intensa	Rosso oscura
» » -cinnamilidenacetofenone	87.5°	» » »	» »
» » -p-amino-acetofenone	94.°	» » »	» »
» » -etere metilico-α-naftolo	69–70	» » »	» »
» » -etere etilico-α-naftolo	73°	» » »	» »
β- » -p-amino-acetofenone	111°	verde	verde
γ- » -p-amino-acetofenone	153–154°	bleu	bleu

Se si studiassero più minutamente le proprietà dei composti molecolari certamente si riscontrerebbero altri esempi simili. Senza rinunciare alla separazione necessaria, in chimica organica, fra composti atomistici e molecolari, si può dire che il passaggio fra queste due specie di combinazioni non è brusco, ma graduale. E allora anche le combinazioni molecolari organiche possono essere interpretate con i concetti della teoria della valenza. Vediamo come.

Perchè la teoria della valenza conservi tutto il suo valore di legge deve adattarsi ai casi che, a prima vista, sembrano in contraddizione coi principii su cui essa si fonda. Il Kauffmann (1) a questo riguardo, afferma giustamente che: « Se la dottrina della valenza pretende di essere una derivazione di una legge naturale, deve cercare di scoprire quest'ultima e non può contentarsi affatto dei successi ottenuti nel campo dell'isomerismo delle sostanze organiche ».

Che la teoria della valenza possa essere valevole nei casi più dubbiosi lo dimostra facilmente la teoria della coordinazione di A. Werner. Che cosa ha questa cambiato al significato primigenio della valenza, quale si era sviluppato dai lavori di Frankland? A chi ben guardi, assai poco. L'allargamento che la dottrina della valenza ha subito con la teoria di Werner, deve considerarsi come un complemento dei concetti già sviluppati sulla variabilità della valenza.

La vitalità che sempre si riscontra nelle variazioni continue della teoria della valenza deve trovarsi nel fatto che essa appartiene al tipo fondamentale dei concetti matematici. Questa correlazione, in altro campo e con scopo diverso, è stata posta recentemente in rilievo dal Kurnakoff (2). Il punto fondamentale della dottrina della valenza consiste nella determinazione della capacità di saturazione degli atomi, non nel modo del legame. Ora questa capacità di saturazione, che sempre resta a base della coordinazione del Werner, si può applicare alle combinazioni molecolari organiche. Un tentativo che merita di essere ricordato a questo proposito è quello fatto dallo stesso Werner per spiegare i prodotti di addizione dei polinitrocomposti con le amine e gli idrocarburi aromatici. Hepp (3) notò per il primo che il trinitrobenzene 1: 3: 5 e il trinitrotoluene 1: 2: 4: 6 hanno la

(1) H. Kauffmann Die Valenzlehre p. 264. Stuttgart. 1911.
(2) Z. anorg. ch. *88*, 109 (1914).
(3) Annalen *215*, 367 (1882).

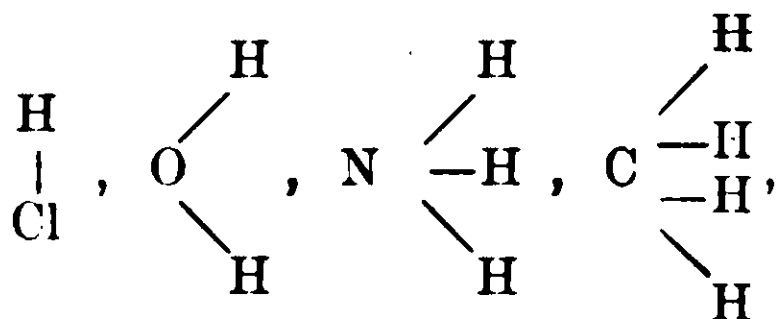
proprietà interessante di dare prodotti di addizione colorati con le amine aromatiche. Van Romburg [1] descrisse in seguito composti dei nitroderivati aromatici con varie amine, come la nitrodimetil — *m* — fenilendiamina, l'indolo, lo scatolo, il pirrolo, la brucina, il tetrametildiamidobenzofenone, ecc. Studi più recenti di Sudborough [2], di F. Sachs e Stenierti [3] e di Noelting e Sommerhoff [4] hanno portato alla conoscenza di un numero molto esteso di questi composti di addizione.

Secondo Werner, [5] questi composti sono in relazione col gruppo dei sali intensamente colorati dei nitrofenoli. L'unione ha luogo fra il nitrogruppo e il gruppo aminico.

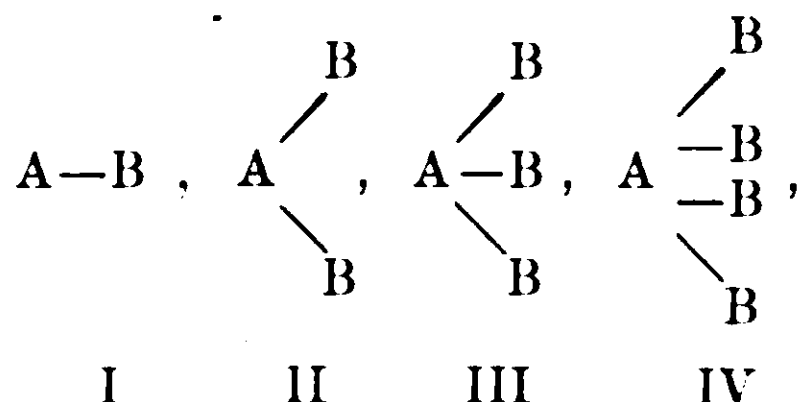
Nei prodotti di addizione con gli idrocarburi aromatici, i componenti sono legati tra loro con valenze laterali. La formazione di tali combinazioni si fonda sulla saturazione fra il nitrogruppo e l'atomo di carbonio non saturo.

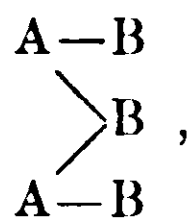
Classificazione dei composti molecolari organici.

Il fatto che questi composti abbiano quasi sempre una natura semplice, rende più facile una loro classificazione basandosi sui concetti ormai diffusi della teoria dei tipi. Ammettendo per ogni molecola un grado di saturazione definito, l'unione fra due molecole deve avvenire per uno scambio di valenze residuali o valenze affini. I tipi seguenti, ammessi da Gerhardt per i composti chimici fondamentali

$$\begin{matrix} H \\ | \\ Cl \end{matrix}\;,\quad O\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown H \end{matrix}\;,\quad N\begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ \diagdown H \end{matrix}\;,\quad C\begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ -H \\ \diagdown H \end{matrix}\;,$$

possono valere per la sistematica dei composti molecolari organici. Indicando con A il grado di saturazione di una molecola di un com-

(1) Rec. P-B *16*, 67 (1897).
(2) Journ. chem. Soc. *97*, 773 (1910).
(3) Berichte, *37*, 1745 (1904).
(4) Berichte, *39*, 76 (1906).
(5) Berichte *42*, 4324 (1909).

posto organico e con B quello di un'altra molecola, si ottengono gli schemi seguenti:

che sono i più semplici possibili. Fra i composti molecolari di addizione in chimica organica, i tipi I e II si formano più facilmente. Dalla unione dei tipi I e II si ottiene il tipo seguente:

A—B
\>B ,
A—B

che si può verificare in alcune combinazioni molecolari organiche.

I tipi finora accennati sono naturalmente valevoli per i composti risultanti dall'unione di due sostanze distinte, ossia per i composti binari. Finora in chimica organica non sono state osservate combinazioni molecolari ternarie. Come è noto, anche fra i composti intermetallici si conoscono pochissimi composti ternarî. Essi sono i due mercuriuri:

$$NaKHg_2 \text{ e } NaCdHg$$

descritti dallo Jänecke ([1]), il composto $Zn_6 Al_3 Mg$. descritto da Eger ([2]) e il tellururo doppio di argento e oro della formola

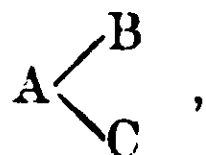
$$(AgAu)_3Tl_2$$

descritto recentemente da Peliini ([3]).

Io ho cercato di ottenere per cristallizzazione da un solvente uno di questi probabili composti ternari organici, ma le mie ricerche non hanno condotto a un risultato attendibile. All'uopo ho scelto una sostanza A che si combini con 2 molecole di un'altra sostanza B e con

([1]) Z. phys. Chem. *57*, 507 (1907).
([2]) Intern. Zeitschr. Metali. *4*, 50 (1913).
([3]) Gazz. chim. ital. *45*, I, 469 (1915).

2 molecole di una terza sostanza C. Mescolando 1 molecola di A, B e C, il composto ternario dovrebbe risultare del tipo

$$A\langle^{B}_{C} \; ,$$

come nei composti binari seguenti:

$$A\langle^{B}_{B} \quad e \quad A\langle^{C}_{C} \; .$$

Le sostanze B e C non si combinano fra loro.

Il cinnamilidenacetofenone, forma, come ho trovato recentemente, [4] coli'α trinitrotoluene un composto costituito da una molecola del primo e da due del secondo componente. La stessa sostanza si combina con due molecole di acido picrico, [5] l'acido picrico non si combina chimicamente col trinitrotoluene [6].

A priori si può dunque prevedere l'esistenza di un composto ternario costituito da 1 molecola di cinnamilidenacetofenone, 1 molecola di trinitrotoluene e 1 molecola di acido picrico.

La formazione di questo composto potrà probabilmente essere osservata studiando l'andamento della curva di equilibrio fra i due composti cinnamilidenacetofenone-trinitrotoluene e cinnamilidenacetofenone-acido picrico.

Le combinazioni labili molecolari.

L'esistenza di combinazioni molecolari labili è stata accertata solo recentemente con l'applicazione del metodo crioscopico e del metodo termico, nello studio delle curve di equilibrio fra due sostanze fuse. I diagrammi di stato, qnando nella fusione di due sostanze hanno luogo combinazioni chimiche, sono ormai teoricamente sviluppati. Volendo riunire in gruppi distinti i diagrammi in cui si presentano composti determinati, senza che compaiano soluzioni solide fra composti e componenti puri, può essere valevole la seguente classificazione:

[4] Gazz. chim. ital. *46*, I, 289 (1916).
[5] Cfr. Vorländer, Annalen *341*, 1 (1905).
[6] Giua - Gazz. chim. ital. *46*, II, 272 (1916).

a) Il composto fonde ad una determinata temperatura in un liquido omogeneo.

b) Il composto, senza un punto di fusione ben netto, si decompone parzialmente nel fondere.

c) Il composto, nello stato liquido, è fortemente dissociato.

Questi due ultimi tipi potrebbero essere riuniti in uno, perchè entrambi hanno attinenza con le combinazioni labili; ma avendo le curve dei singoli diagrammi forma diversa, la separazione fatta è necessaria.

Per quel che riguarda l'esposizione di questo capitolo ha importanza il tipo *c)*.

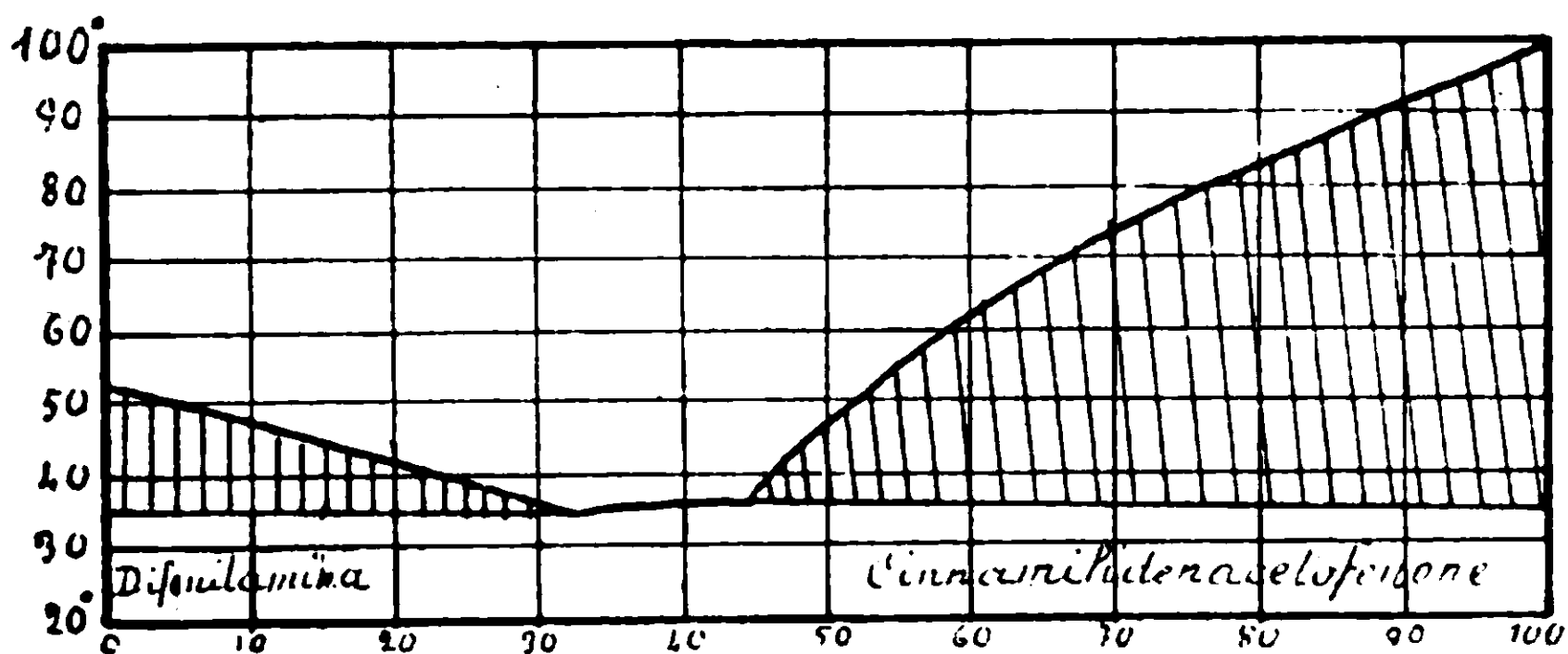
In due lavori precedenti (1) ho descritto alcune combinazioni labili fra vari nitroderivati del toluene e del benzene. Altre combinazioni labili fra alcuni nitrocomposti aromatici e la difenilamina ho descritto in un lavoro successivo (2). Più oltre riporto i punti di solidificazione del sistema difenilamina - cinnamiliden – acetofenone; il diagramma di equilibrio è rappresentato dalla figura ed è sempre del tipo descritto per la prima volta dal Kremann (3) e da me investigato in seguito. Poco dopo la pubblicazione del mio primo lavoro apparso nei *Berichte*, J. Kendall (4) ha descritto un uguale tipo diagrammatico studiando il sistema dimetilpirone-acido cinnamico. In questo sistema per una concentrazione compresa tra il 52 °I₀ e il 44 °I₀ di dimetilpirone, si presenta un tratto parallelo all'asse dell'ascissa e la solidificazione delle varie miscele ivi comprese, avviene fra 73,1° e 73,4°. Fra questi due estremi di temperatura giace il punto di fusione del composto dimetilpirone-acido cinnamico.

L'acido p-toluico forma col dimetilpirone un composto labile di addizione, come ha notato lo stesso Kendall nel lavoro citato.

(1) Berichte, *47*, 1718, (1914); Gazz. chim. ital., *45*, I, 339 (1915).
(2) Gazz. chim. ital., *45*, II, 348 (1915).
(3) Monat. f. Chem. *25*, 1215 (1904); *29*, 877 (1909).
(4) Journ. Amer. chem. Soc. *36*, 1222 (1914).

Sistema cinnamiliden-acetofenone-difenilamina.

(V. figura)

Quantità in gr. di cinnamiliden acetofenone	Quantità in gr. di difenilamina	% in peso di cinnamilin-acetofenone	% in peso di difenilamina	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
5.759,	0	100	0	100°	—
»	0.499	92.03	7.37	91	—
»	1.659	77.94	22.06	81 .5	—
»	2.721	67.92	32.08	72	—
»	3.3042	63.55	36.45	67 .5	—
»	5.2258	52.44	47.56	53 .6	36°
»	5.893	49.43	50.57	48 .5	36 .2
»	7.875	42.24	57.76	36 .5	—
»	8.234	41.15	58.85	36 .2	—
0	6.655	0	100	52 .5	—
0.392	»	5.15	94.85	50 .8	—
1.0068	»	13.14	86.86	47 .8	—
2.6892	»	28.77	71.23	40	35
3.9954	»	37.51	62.49	37	—
5.0252	»	43.02	56.98	37	—
6.6030	»	49.80	50.20	46 .1	36° 8

Dalla curva di equilibrio fra il cinnamilidenacetofenone e la difenilamina si deduce la formazione di un composto labile di addizione fortemente dissociato. Per un composto 2 molecole di difenilamina, 1 molecola di cinnamilidenacetofenone si calcola 59,37 di difenilamina e 40,63 di cinnnamilidenacetofenone.

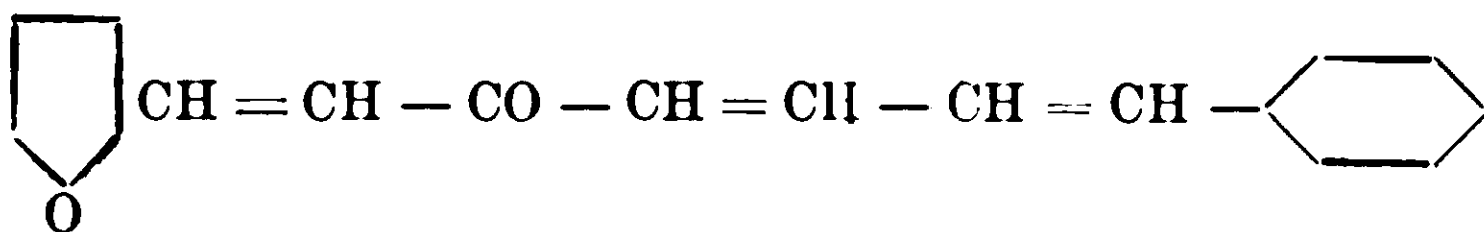
Le miscele fuse dei due componenti a caldo sono colorate in rosso; col solidificarsi della massa liquida il colore diventa giallo. A proposito di questa intensa colorazione che dà a caldo la difenilamina con i chetoni aromatici, come con i nitroderivati, rimando alle osservazioni da me fatte in lavori precedenti [1].

Roma — Istituto chimico della R. Università.

Azione del furfurolo sul cinnamiliden - acetone.

Nota di M. GIUA.

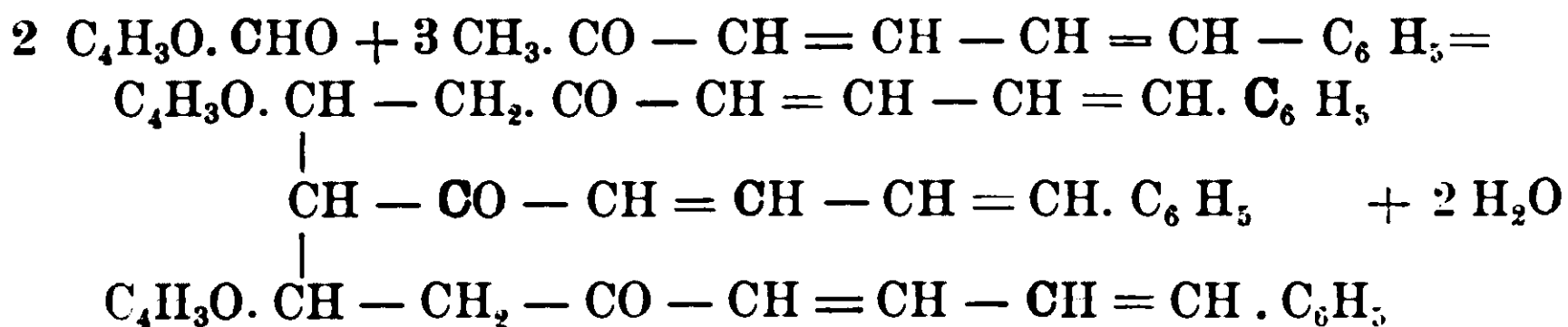
H. Bauer e H. Dieterle [2] condensando il furfurolo col cinnamiliden - acetone in rapporti equimolecolari ed in presenza di soda caustica ottennero il furfural–cinnamiliden–acetone.

$$C_4H_3O-CH = CH - CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5$$

Interessandomi conoscere, per i miei studi sui composti nou saturi da poco iniziati [3], le proprietà di questo chetone, ho fatto agire il furfurolo sul cinnamiliden-acetone, in condizioni sperimentali pressochè eguali a quelle descritte da Bauer e Dieterle.

Oltre alla formazione del furfural-cinnamiliden-acetone, ho constatato quella d'un'altra sostanza, che prende origine nella condensazione di due molecole di furfurolo con tre molecole di cinnamiliden–acetone.

La reazione avviene con l'eliminazione di due molecole di acqua secondo lo schema seguente:

$$2\ C_4H_3O.CHO + 3\ CH_3.CO - CH = CH - CH = CH - C_6H_5 =$$

$$\begin{array}{l} C_4H_3O.\ CH - CH_2.\ CO - CH = CH - CH = CH.\ C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\ \ | \\ \quad\quad\quad\ CH - CO - CH = CH - CH = CH.\ C_6H_5 \quad + 2\ H_2O \\ \quad\quad\quad\ \ | \\ C_4H_3O.\ CH - CH_2 - CO - CH = CH - CH = CH.\ C_6H_5 \end{array}$$

[1] Gazz. chim. ital., *45*, I, 557; II, 348 (1915).
[2] Ber. *44*, 2697 (1911).
[3] Gazz. Ch. it. *46*, I, 289 (1916).

Questi chetoni non saturi sono interessanti, sia per la loro natura, sia perchè possono servire per la preparazione di altri composti provenienti dalla parziale demolizione dell'assetto molecolare dianzi descritto. Sono sostanze colorate in giallo dorato e dànno intense colorazioni con acido solforico concentrato.

La facilità con la quale, in questo caso, reagisce il furfurolo non è peculiare di quest'aldeide solamente, perchè, come ha già constatato St. v. Kostanecki (1) l'aldeide benzoica e quella salicilica reagiscono con l'acetofenone in modo identico. Lo stesso v. Kostanecki ha notato (2) che il furfurolo dà con l'acetofenone oltre al furalacetofenone, il furaldiacetofenone, e il difuraltriacetofenone.

Condensazione del furfurolo col cinnamilidenacetone.

Gr. 21.5 di cinnamilidenacetone disciolti in 230 cc. di alcool etilico si trattano con gr. 10 di furfurolo e 50 cc di Na OH (10 %). Dalla soluzione, colorata in rosso bruno, si separa dopo poco tempo un olio che subito si solidifica. Si lascia stare, agitando spesso, per due giorni. La sostanza pastosa, completamente solidificata, si separa dalla soluzione alcoolica che contiene sospesa una sostanza gialla polverulenta. Si tratta la sostanza pastosa con un miscuglio di alcool ed etere (1:5), da cui si ottengono aghetti gialli fusibili a 96-97°.

Questa sostanza dà con acido solforico una intensa colorazione rosso violetta ed è simile a quella descritta da Bauer e Dieterle; è cioè il furfural-cinnamilidenacetone.

Esponendo alla luce solare per una quindicina di giorni una soluzione benzenica di furfuralcinnamilidenacetone, questo si polimerizza.

Il polimero da me ottenuto si presenta come una polvere bianca, solubile facilmente in benzolo ed acido acetico, insolubile in etere di petrolio. Riscaldato, verso 125° diventa rossastro e fonde fra 138 - 40°.

Di questo prodotto non ho determinato il peso molecolare, perchè non sufficientemente puro. Riscaldato con alcool non vi si discioglie, ma si trasforma in una sostanza resinosa.

(1) Ber. *29*, 237, 1488 (1898).
(2) Ber. *29*, 2248 (1898).

Questa foto-reazione del furfurol-cinnamilidenacetone è simile probabilmente a quella dei cinnamiliden-acetofenone [1], del cinnamiliden-acetilacetone [2] e dell'acido cinnamiliden-malonico [3].

In tal caso, due gruppi etilenici si chiuderebbero ad anello tetrametilenico, con formazione d'un dimero.

La sostanza polverulenta, accennata in precedenza, è insolubile in alcool ed etere e si può ottenere cristallizzata da un miscuglio di acido acetico ed alcool bollente. È colorata in giallo-oro, fonde a 215°-16° e dà con acido solforico concentrato una colorazione rosso-mattone.

La sostanza, seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0.2600 di sostanza: gr. 0.7821 CO_2; gr. 0.1378 H_2O.

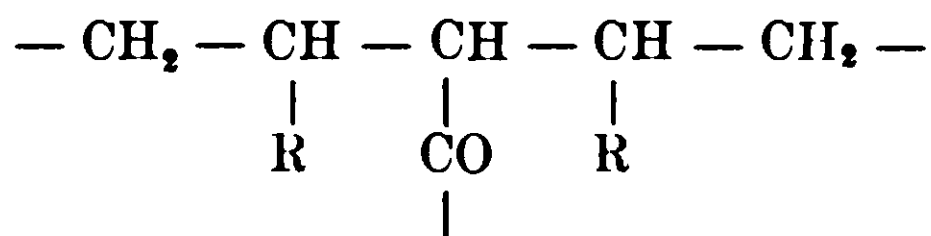
Trovato	C %o = 82.03	H %o = 5,89.
Calcolato per $C_{46}H_{40}O_5$ (672)	» = 82.14	» = 5.95.

Ho preparato direttamente questa sostanza, ossia il difuraltricinnamilidenacetone, condensando gr, 10.32 di cinnamilidenacetone disciolti in 40 cc. di alcool con gr. 3.84 di furfurolo disciolti in 20 cc. di alcool e indi aggiungendo gr. 15 di soda caustica disciolti in cc. 25 di acqua e 25 cc. di alcool.

La reazione si sviluppa subito per l'aggiunta dell'alcool; dopo qualche tempo si riscalda per 8-10' a b. m. e si separa uua sostanza giallo-bruna che si rapprende in una massa dura. Si lascia a sè per due giorni. La massa solida si fa bollire con alcool per eliminare piccole quantità di furalcinnamilidenacetone formatesi e poscia si cristallizza da acido acetico, in cui è molto solubile. aggiungendovi dell'alcool bollente. Si ottiene una sostanza gialla polverulenta che si rammolisce verso 200° e fonde in un olio giallo-rossastro fra 215-18°. Dalla soluzione residua si ottengono altre porzioni che fondono fra 180°-200°.

Kostanecki, nelle ricerche già ricordate, ha trovato che il dibenzal-triacetofenone e il difural-triacetofenone esistono in due modificazioni stereoisomere, contenendo l'aggruppamento

[1] Stobbe e Rucker: Ber. *44*, 869 (1911).
[2] Ruhemann: Journ. chem. Soc. *85*, 1458 (1904).
[3] Rüber: Ber. *35*, 2411 (1902).

$$-CH_2-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-\underset{\underset{|}{CO}}{\underset{|}{CH}}-\underset{R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$$

che ha due atomi di carbonio asimmetrici.

I miei tentativi per ottenere l'altra modificazione del difuraltricinnamilidenacetone non mi hanno condotto a un risultato attendibile, ma il fatto che oltre alla sostanza fusibile a 215-18° si ottengono varie porzioni che fondono sopra 180° rendono probabile l'esistenza della seconda modificazione.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sopra un acido etossi-β-naftoil-propionico.

Nota di M. GIUA.

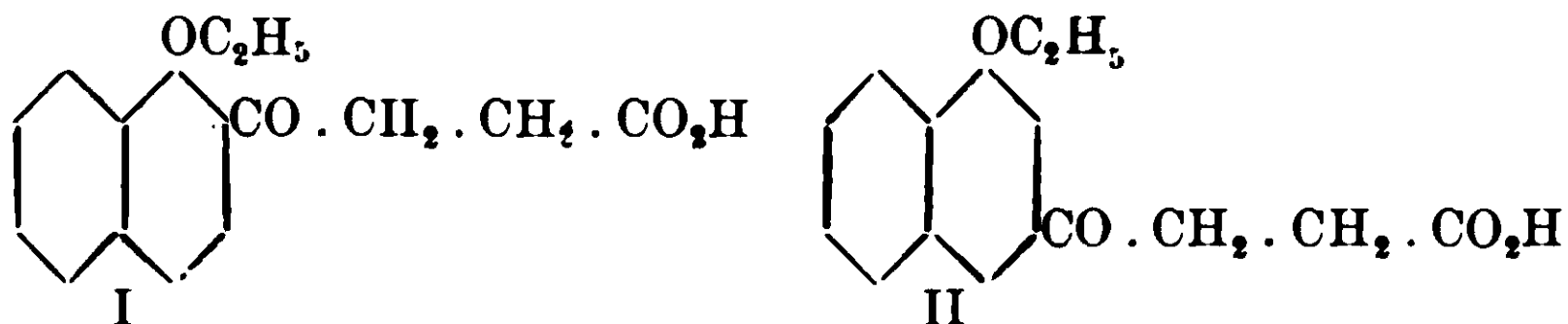
In un lavoro precedente [1] ho descritto i due acidi α e β naftoilpropionici ottenuti condensando la naftalina con l'anidrite succinica, in presenza di cloruro d'alluminio sublimato. Questi due acidi, a seconda delle condizioni sperimentali, si possono ottenere contemporaneamente: ho pure osservato che il calore influisce sull'andamento della reazione, dando luogo alla formazione in preponderanza dell'isomero β.

W. Borsche ed H. Sauernheimer [2] che studiarono in seguito la stessa reazione a caldo, non ottennero che l'acido β-β-naftoilpropionico.

Gli eteri dei naftoli reagiscono pure facilmente con l'anidride succinica. L'etere etilico dell'α-naftolo dà luogo alla formazione d'un acido etossi-β-naftoil-propionico che descrivo in questa Nota.

Nella reazione fra l'etere del naftolo e l'anidride succinica, per l'azione condensante del cloruro di alluminio si possono formare i seguenti isomeri:

I: naftalina con OC_2H_5 e $CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (posizioni 1,2)

II: naftalina con OC_2H_5 e $CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (posizioni 1,4)

(1) Rend. Soc. chim. ital. 1912, pag. 239 e Ber. *47*, 2115 (1914).
(2) Ber. *47*, 1645 (1914).

OC_2H_5

$—CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

III

OC_2H_5

$CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

IV

OC_2H_5

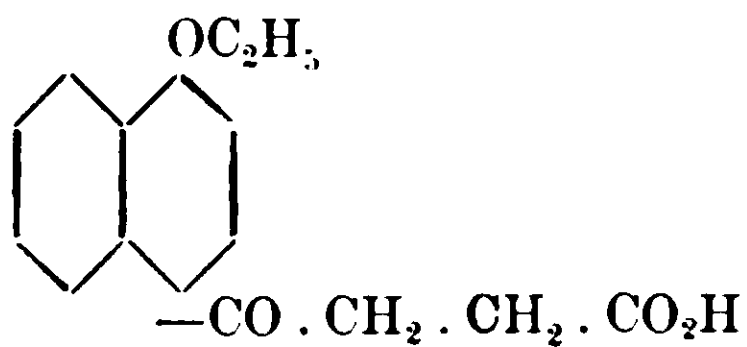
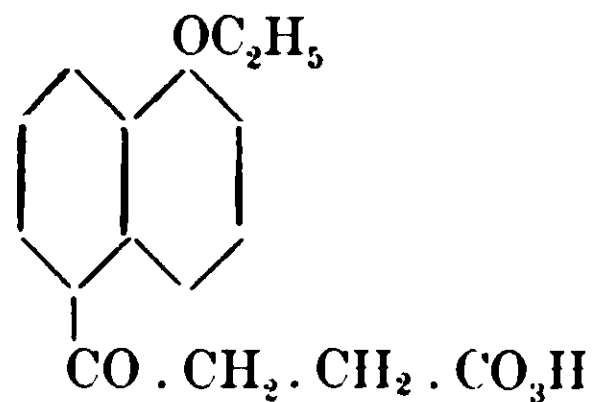
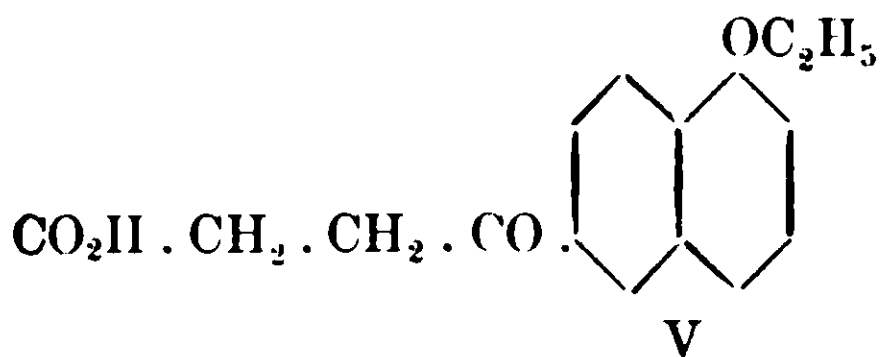
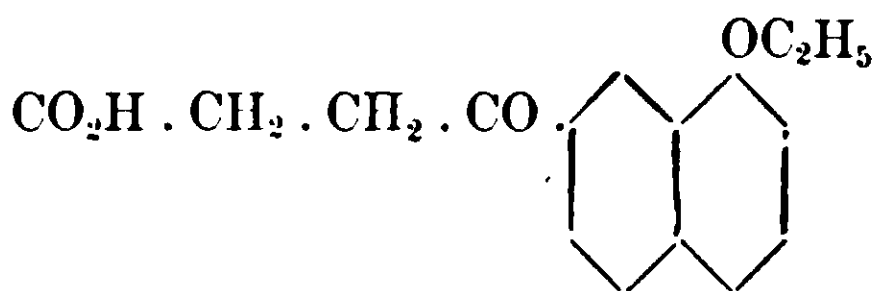
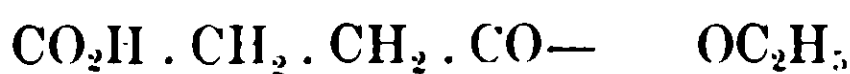
$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$

V

OC_2H_5

$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$

VI

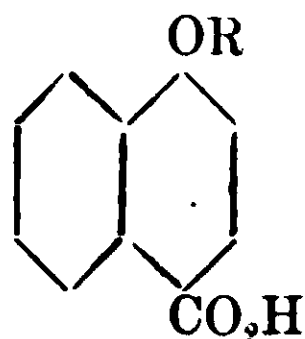
$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO—$ OC_2H_5

VII

Per le ragioni che dirò in seguito, credo si debba attribuire alla sostanza da me ottenuta la formola III, cioè dire quella dell'acido 1-etossi-4 β naftoil-propionico.

Per stabilire la costituzione di quest'acido feci vari tentativi ossidando la catena laterale propionica, in modo da ottenere l'acido etossi-naftalin-carbonico corrispondente; ma non ebbi risultati attendibili. Cercai di ossidare la sostanza con acido cromico, potassa caustica fusa e acido nitrico, senza poter raggiungere il mio scopo; con permanganato potassico in soluzione alcalina ottenni l'acido orto-ftalico, il che dimostra che la catena laterale propionica e il gruppo etossile stanno entrambi disposti in uno dei due anelli della naftalina.

Le conoscenze che attualmente si posseggono sull'entrata di una catena laterale negli eteri dell'α-naftolo, per l'azione condensante del cloruro di alluminio, rendono probabile per l'acido ottenuto la formola III sopra accennata.

Così L. Gattermann ([1]), facendo agire la cloro-carbamide sugli eteri metilico ed etilico dell'α-naftolo ottenne le amidi dell'acido ossialchil-naftoico.

([1]) Annalen: *244*, 71 (1888).

L. Rousset [1] facendo agire il cloruro di etilossalile sugli eteri metilico ed etilico dell'α-naftolo ottenne gli eteri dell'acido 1 ossialchilnaftalin-4- gliossilico.

Acido etossi-β-naftoil-propionico.

$$C_2H_5O . C_{10}H_6 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$$

Gr. 17.2 di etere etilico dell'α-naftolo distillato di fresco e gr. 9.4 di anidride succinica, disciolti in 150 cc. di solfuro di carbonio si trattano con gr. 26.7 di cloruro di alluminio.

La reazione s'inizia subito con sviluppo di calore, mentre si forma una massa voluminosa, bruna. Si lascia stare per una giornata a sè, finchè non diminuisce lo sviluppo di acido cloridrico, indi si riscalda per circa 6-7 ore a b. m. Si decanta il solfuro di carbonio, che trattiene alquanto etere del naftolo inalterato e si decompone la sostanza pastosa con acqua e ghiaccio e poche gocce di acido cloridrico. Si ottiene un prodotto rossastro che grezzo fonde a 189-192°; per cristallizzazione da alcool si ottengono aghetti leggermente gialli che fondono a 198°.

All'analisi:

Gr. 0,1849 di sostanza (seccata a 100°): gr. 0.4808 CO_2; gr. 0.1025 H_2O.

	Trovato	C % = 70.87	, H 20 = 6.16
Per $C^{16}H^{16}O^4$ (272)	Calcolato	» = 70.58	, » = 5.88

L'acido etossinaftoilpropionico è solubile in benzene, cloroformio e acetone, poco solubile in acqua e insolubile in etere di petrolio.

Con acido solforico concentrato dà una colorazione giallo-verdastra.

[1] Bull. (3) *17*, 300 (1897).

Etere metilico.

$C_2H_5O . C_{10}H_6 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2CH_3$

A gr. 5 dell'acido etossinaftoilpropionico, disciolti in 50 cc. di alcool metilico si aggiungono cc. 2.5 di acido solforico concentrato, indi si riscalda a ricadere per circa un'ora.

Per raffreddamento si ottengono lamelle bianche lucenti, fusibili a 70–71°. Concentrando la soluzione filtrata si ottiene la stessa sostanza fusibile a 69–70°.

All'analisi:

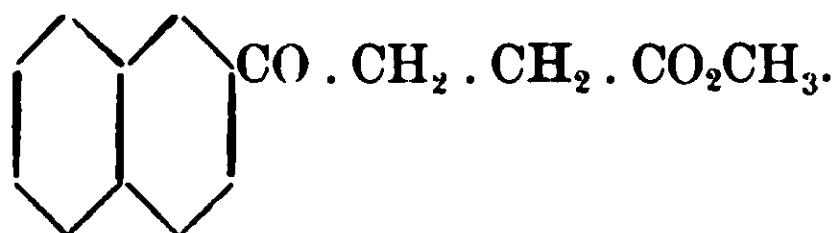
Gr. 0,1821 di sostanza (secc. su H_2SO_4): gr. 0.4749 CO_2; gr. 0.1042 H_2O.

Trovato C °/₀ = 71.12, H °/₀ = 6.41

Per $C_{17}H_{18}O_4$ (286) Calcolato » = 71.30, » = 6.30

Quest'etere è solubile in alcool etilico, etere, benzene, cloroformio e acetone, insolubile in etere di petrolio.

Etere metilico dell'acido β-β-naftoilpropionico.

$C_{10}H_7 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2CH_3$.

In una Nota precedente [1] accennai alla formazione di quest'etere. Esso si prepara facilmente facendo gorgogliare l'acido cloridrico secco in una soluzione metilalcoolica dell'acido β-β-naftoil-propionico. Si ottengono cristalli prismatici, bianchi, che fondono a 74°.

All'analisi:

Gr. 0.2561 di sostanza (seccata su H_2SO_4); gr. 0.6998 CO_2, gr. 0.1281 H_2O.

Trovato C °/₀ = 74.13, H °/₀ = 5.55

Per $C_{15}H_{14}O_3$ (242) Calcolato » = 74.40, » = 5.80

E' solubile molto nei solventi organici più comuni, tranne che in etere di petrolio in cui è poco solubile. Con acido solforico concentrato dà una colorazione gialla.

Roma — Istituto chimico della R. Università.

[1] Ber. *47*, 2116 (1914).

Azione delle ammine aromatiche sugli acidi grassi.

Nota di E. DE' CONNO.

(Giunta il 23 dicembre 1916).

L'azione dell'ammoniaca e delle ammine grasse od aromatiche sugli acidi grassi superiori non è stata finora oggetto di un particolareggiato studio scientifico, e l'obbiettivo dei pochi studi in proposito, come quello dell'azione dell'ammoniaca sulle sostanze grasse, è prevalentemente tecnico. Si sa infatti che l'ammoniaca sotto pressione ed in soluzione alcolica decompone i gliceridi con formazione delle relative ammidi, e si hanno anche dei brevetti circa reazioni analoghe tra sostanze grasse e basi aromatiche, come l'anilina ([1]), nelle quali reazioni si formano le anilidi degli acidi grassi; ma non risulta che finora si sia utilizzata la formazione di tali ammidi allo scopo di identificare i varii acidi che allo stato di gliceridi costituiscono una determinata sostanza grassa, argomento questo già da me cominciato a trattare sin dal 1913, epoca nella quale iniziai in collaborazione col Dott. R. Biazzo ([2]) uno studio sistematico sulla formazione e sulle proprietà di numerose ammidi degli acidi grassi superiori, dai differenti caratteri dei quali composti era sperabile poter pervenire a metodi di identificazione più agevoli di quelli finora noti.

Infatti, i primi prodotti preparati, con metodo che descriverò esattamente più avanti, si presentavano solidi, ben cristallizzati. facilmente purificabili, con proprietà nettamente distinte se originate da acidi appartenenti a serie differenti (satura, oleica, linolenica), e sempre abbastanza diverse, anche quando provenivano da acidi della stessa serie. La varia forma cristallina, nna certa differenza di solubilità, ed i punti di fusione precisi e sempre più alti e più distanti di quello che non fossero stati i corrispondenti relativi agli acidi dai quali derivavano, avvalorarono giustamente la premessa che tali composti avrebbero potuto rendere buon servizio nelle analisi dei grassi.

Fatta questa prima constatazione, mentre tale studio era ancora in corso, credetti utile, nel frattempo. lo scorso anno, insieme al

([1]) Liebreich. D. R. P. 136, 274; English Pat. 12, 957, 192; Brevet Français 322.026 ecc.

([2]) Rendic. Soc. Chim. It. (II), V, (1913), 430.

Dott. R. Biazzo [1] cercare le migliori condizioni sperimentali per operare la saponificazione diretta dei grassi, mediante basi aromatiche, operazione che avrebbe eliminato l'inconveniente di dover prima preparare gli acidi dai grassi medesimi per farli successivamente reagire con le basi aromatiche. Oltre il vantaggio di tempo, la saponificazione ammidica diretta avrebbe garantito la minor alterazione della sostanza grassa in esame, vantaggio questo comune al recente metodo di studio dei componenti acidi dei grassi fondato sull'alcoolisi dei grassi stessi.

L'intento era quello di conseguire la totale saponificazione del grasso impiegato; ma per quanto avessimo variato le condizioni sperimentali, nel modo come è detto nel succitato lavoro, non riuscimmo a conseguirla. Potemmo però, d'altra parte, constatare che il grasso per quanto parzialmente, reagisce in toto, e che quindi nei prodotti d'ammidazione sono integralmente rappresentati, sia qualitativamente che quantitativamente, i costituenti acidi del grasso che si studia.

Si poteva dunque utilizzare la saponificazione ammidica, per la identificazione dei costituenti acidi delle varie specie grasse, e forse anche per la determinazione di qualcuno di essi, sempre che si fosse trovato il mezzo di separare nettamente fra loro le ammidi dai relativi loro miscugli provenienti dalla saponificazione.

Poichè tutte le ammidi fin qui preparate, distillano inalterate, a pressione ridotta (10 mm. di mercurio). a temperatura che nelle serie omologhe e per derivati con la stessa base, distano per lo meno di 10° da un termine all'altro, si può logicamente dedurre, che operando una distillazione frazionata nel vuoto dei prodotti della saponificazione ammidica, previa opportuna purificazione di essi, si potrà giungere alla netta separazione delle varie ammidi costituenti il miscuglio, da ognuna delle quali per saponificazione con HCl conc. in tubo chiuso, si potrà riottenere il corrispondente acido, che, sotto forma di gliceride, costituiva il grasso in esame.

Delle ammidi preparate, eran note, per quanto non tutte rigorosamente identificate, solamente alcune anilidi, e qualche ossi-anilide,

[1] Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. Vol. XXI, pag. 322.

ottenute, come or ora riferirò, quasi incidentalmente, studiando altri argomenti.

La prima anilide di acido grasso superiore fu preparata nel 1854 da L. Pébal [1] il quale studiando l'acido stearico allo scopo di assodarne la composizione centesimale, notò anche il comportamento dell'acido con l'anilina. Egli, dopo vari tentativi infruttuosi, distillò sull'acido stearico un eccesso di anilina alla temperatura di circa 230°, ed ottenne una sostanza, che, ricristallizzata varie volte dall'alcool fondeva a 93°,6 e si presentava in aghi bianchi molto sottili e lucenti: all' analisi elementare, si mostrò essere la anilide stearica.

Nel 1880 F. Masino [2] preparando dei derivati dell'acido miristico e della miristina, ottenne anche l'anilide miristica, facendo bollire a ricadere per vari giorni l'acido miristico con eccesso di anilina. Dopo raffreddamento ottenne una massa resinosa dalla cui soluzione alcoolica calda, si separarono, per raffreddamento, dei cristalli ancora colorati. i quali, per ricristallizzazione dall'alcool e decolorazione con nero animale, si presentavano come lunghi aghi sottili, incolori, brillanti, fusibili a 84°. Identiffcazione del prodotto fu fatta con la determinazione d'azoto.

Nel 1886 C. L. Reimer e W. Will [3] prepararono anche le anilidi degli acidi erucico e brassidinico per ebollizione degli acidi con anilina.

C. Hell e C. Jordanoff [4], nel 1891, facendo bollire a lungo l'acido palmitico con eccesso di anilina, ottennero la palmito-anilide che purificarono per distillazione a 17 mm. di pressione e identificarono con analisi elementare e determinazione di azoto.

A. Claus ed H. Häfelin [5], nel 1896, preparando l'ossima del 4-stearo-m-xilone, ottennero da questa, per la trasposizione di Bekmann, la stearo-m-xilide che identificarono, preparandola anche direttamente dal cloruro di stearile e m-xilidina. Gli stessi A. A. nella medesima nota, cominciano un secondo capitolo preparando lo stearofenone e la corrispondente ossima che, per trasposizione provocata

(1) Ann. Chem. u. Ph. *91*: 138.
(2) Ann. Chem. *202*, 172.
(3) Berichte - *19*, II, 3220.
(4) Berichte *24*, 943 e 2395.
(5) Journ. f. Prakt. Chem. (II) *54*, 391.

dal cloruro di fosforo e dall'acido solforico. conduce alla stearo-anilide, già preparata da Pébal ([1]).

Analogamente gli A. A. non potettero ottenere la stearo-p-toluide partendo dalla ossima del 4-stearo-toluone; mentre ottennero la palmito-p-toluide, per trasposizione, dall'ossima del 4-palmito-toluone, sulle cui costanti si riservarono di riferire.

M. Baczeuski ([2]) nel 1896, preparando diversi derivati dell'acido arachico, ottenne pure l'anilide, scaldando a 200° acido arachico ed anilina. Su questo prodotto, s'incontra anche una notizia di Spizzichino e Conti ([3]), i quali hanno cercato di ottenerlo per azione dell'anilina e tricloruro di fosforo sull'acido arachico; ma il prodotto della reazione dà cifre analitiche tanto diverse che non può essere una sostanza unica.

Ultimamente, nel 1901, F. H. Dellschaft ([4]) ha preparato diversi derivati dall'acido palmitico ottenendoli dal corrispondente etere etilico dell'acido. Fra gli altri ha preparato anche la palmito-anilide ottenendola dalla palmito-azide. Egli l'ottiene versando in una soluzione eterea di palmito-azide, un ecceso di anilina, distillando l'etere agitando la poltiglia con acqua per eliminare N_3H e succhiando alla pompa la massa che ricristallizza poi dall'alcool.

Più recentemeate, nel 1904, si cominciano ad aver notizie delle ossi-anilidi, delle quali furono finora preparate solamente la lauro — e la palmito - O - ossianilide dai signori E. Bergs e Winternitz ([5]). Questi A. A. le ottennero mescolando a goccia a goccia, e raffreddando soluzioni acetoniche rispettivamente di cloruro di laurile o di palmitile con O - ammido fenolo ugualmente sciolto in acetone.

Delle altre ammidi non si riscontra, fin'ora, alcuna notizia nella letteratura.

Riassumo nel seguente quadro questi prodotti fin'ora noti, in diverso modo preparati coi loro punto di fusione e gli A. A. che li prepararono.

([1]) Ann. Chem. u. Ph. *91* 138.
([2]) Monat. f. Chem. *16*, 523.
() Chem. Zent, 1896, 37.
([4]) Journ. f. Prakt. Chem. (2) *64*. 434.
([5]) Liebig's Ann. *332*, 199,

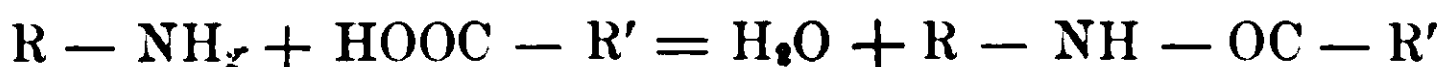
Radicali Acidi	Anilidi		P-metil-anilidi		M-dimetil-anilidi		O-ossi-anilidi	
	P.F.	Autori	P.F.	Autori	P.F.	Autori	P.F.	Autori
Lauro-							?	E. Berges (8)
Miristo-	84°,0	F. Masino (1)						
Palmito-	87°,5	F. H. Dellschaft (2)	?	A. Claus ed H. Häfelin (5)			?	
	90°,5	C. Hell e C. Jordanoff (3)						
Stearo-	93°,0	L. Pébal (4)						
	93°,6	A. Claus ed H. Hätelin (5)			95°,0	A. Claus ed H. Häfelin (5)		
Araco-	96°,0	M. Baczeuski (6)						
Eruco-	55°,0	Reimer e Will (7)						
Brassidinico-	68°,0							

(1) Ann. Chem. *202*, 172.
(2) Journ. f. Prakt. Chem. (2) *64*, 434.
(3) Berichte d. Deut. Ges. *24*, 943 e 2395.
(4) Ann. Chem. u. Ph. *91*, 138.
(5) Journ. f. Prakt. Chem. (2) *54*, 391.
(6) Monat. f. Chem. *16*, 523.
(7) Ber. d. Deut. Ges. *19*, II, 3220.
(8) Liebig's Ann. *332*, 199.

PARTE SPERIMENTALE

Metodo generale per la preparazione delle ammidi.

Quantità equimolecolari di acidi grassi superiori (delle serie $C_n H_{2n} O_2$, $C_n H_{2n-2} O_2$, e $C_n H_{2n-6} O_2$) e di ammine aromatiche intimamente mescolate venivano scaldate in stufa Carius a + 230° per 5 ore entro tubo di vetro chiuso alla lampada, dopo aver estratto dall'interno di questo l'aria, con una pompa a Hg. Si formano così le ammidi, per una reazione generale che va secondo il seguente schema :

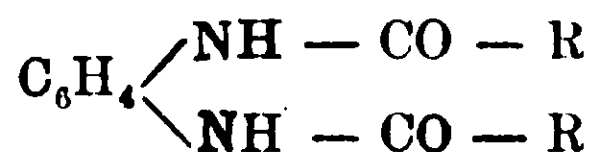
$$R - NH_2 + HOOC - R' = H_2O + R - NH - OC - R'$$

Dopo raffreddamento alla temperatura ambiente, all'estremità superiore del tubo si possono osservare visibilmente delle goccioline di acqua, mentre il contenuto di esso si mostra come una massa cristallina, colorata in gialliccio o fior di pesco, qualche volta molto scura ed anche nera, che, purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool a 96°, previa decolorazione con carbone animale, ove ciò si mostra necessario, risulta costituita da bellissimi cristalli incolori o bianchi, aghiformi, riuniti a stella, a raggi, intrecciati ; o da splendenti scagliette madreperlacee, bianche d'argento. Solamente per la maggior parte delle ammidi oleiche e per le anilidi linoleniche, tra quelle da me ottenute, il contenuto del tubo si mostra come un liquido oleoso, uniforme, colorato in gialletto, qualche volta molto scuro ed anche nero, di aspetto catramoso, che si conserva semifluido anche dopo prolungato riposo. Da questi ultimi prodotti, per i quali riuscì infruttuoso qualunque tentativo di purificazione per cristallizzazione, si elimina successivamente base ed acido sfuggiti alla reazione, lavando la loro soluzione eterea prima con HCl diluito e poi con KOH leggermente alcolica. La soluzione eterea, così purificata, si distilla in corrente di CO_2, ed il residuo, leggermente colorato, si mostra ancora di aspetto oleoso assai denso ; ma seccato in stufa a 100°, e raffreddato poi in corrente di CO_2, si rapprende, finalmente, per i derivati oleici, in una massa solida apparentemente gommosa, appena colorata, di reazione perfettamente neutra. Dalla soluzione alcolica calda di tale sostanza non si ottiene, per raffreddamento alla tem-

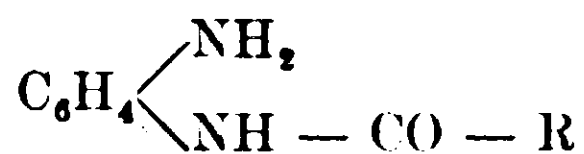
peratura ambiente, alcun indizio di cristallizzazione, anche lasciata in riposo per parecchi giorni; ma se si raffredda la stessa soluzione a — 15° si ottengono delle masse microcristalline, apparentemente gommose, le quali, ridisciolte in alcol, lasciano depositare, per evaporazione spontanea del solvente, delle bellissime scagliette madreperlacee, costituite da minutissimi aghi sottili, incolori brillantissimi. Il residuo ottenuto, invece, dalla distillazione in corrente di CO_2 della soluzione eterea delle anilidi linoleniche allo stesso modo purificato, seccato in stufa a 100° ed ugualmente raffreddato in corrente di CO_2, non si rapprende in massa solida neppure dopo prolungato riposo, durato parecchi giorni, ne è possibile ottenere dalla sua soluzione alcolica calda, per raffreddamento, così alla temperatura ambiente come a — 15°, alcun deposito cristallino.

Furono istituite prove anche con la p - fenilendiammina, la quale messa e reagire, nelle stesse condizioni sopradescritte, con quantità equimolecolari di acidi grassi superiori, delle due serie:

$$C_n H_{2n} O_2 \text{ e } C_n H_{2n-2} O_2$$

fornisce analogamente, con eliminazione di H_2O, le corrispondenti p - fenilendiammidi della formula generale:

$$C_6H_4\begin{cases} NH - CO - R \\ NH - CO - R \end{cases}$$

con un forte residuo (50 % circa della quantità originaria) di base, la quale non ha preso parte alla reazione. Per questa ragione e perchè riuscì vano ogni altro tentativo fatto per ottenere il prodotto:

$$C_6H_4\begin{cases} NH_2 \\ NH - CO - R \end{cases}$$

furono modificate le quantità proporzionali di acido a base messe a reagire, elevando quella dell'acido a due molecole per ognuna di base.

Il prodotto grezzo qui si presenta in genere come uua massa amorfa di colore grigiastro o grigio-verde, qualche volta molto scura, che purificata, per ricristallizzazioni successive dall'alcool amilico, si mostra costituita da minutissimi microcristallini, i quali danno alla massa l'aspetto polverulento.

Il metodo generale di preparazione differisce da quelli finora seguiti, poichè all'ebolizione delle basi con eccesso di acidi, o al trattamento dei cloruri acidi con le basi si sostituisce lo scaldamento in tubo chiuso di quantità equimolecolari di basi ed acidi, evitando così perdita di materiale ed inutili impurezze.

Per tale metodo si rende inoltre possibile la prepazione di derivati da acidi delle serie non sature, poichè si evita l'accesso dell'aria, il contatto della quale mentre altera rapidamente l'acido non saturo non ha poi alcuna azione sull'ammide ad esso relativa.

Il rendimento, in ogni caso, per qualunque acido e con qualunque ammina, va dall'85 all'87 $_{0}i^{0}$ del teorico.

PROPRIETÀ GENERALI.

Tutte le ammidi, da qualunque degli acidi grassi provengano, e per azione di qualunque ammina aromatica, sono insolubili in acqua, poco solubili in ligroina ed etere di petrolio, facilmente solubili in acetone, ed acido acetico caldo, solubilissime in etere etilico, cloroformio, benzolo e toluolo, discretamente solubili, specie a caldo, negli alcool metilico. ed etilico, dalle cui soluzioni calde è possibile, per raffreddamento, ottenerle cristallizzate. Ripetendo così più volte, successivamente, tali cristallizzazioni si ottengono prodotti assai puri.

Si fondono tutte in un liquido giallo-scuro ad una temperaturatura che varia, per quelle provenienti da acidi saturi, da 81^0, 5 a 132^0; e per quelle provenienti da acidi non saturi da 41^0 a 114^0, eccezione fatta per le anilidi linoleniche che sono liquide.

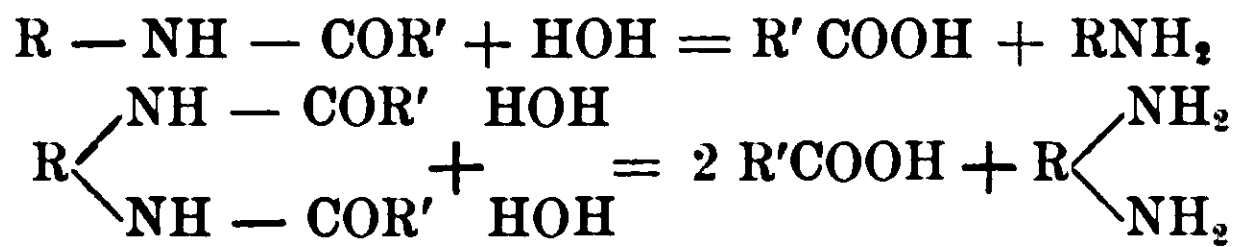
Le p–fenilen-diammidl sono anch'esse insolubilissime in tutti i solventi sunnominati, compresi gli alcoli metilico ed etilico, per cui non è possibile purificarle per successive cristallizzazioni da uno di questi ultimi, ciò che si riesce invece a fare ricristallizzandole più volte dall'alcol amilico, nel quale i prodotti si mostrano discretamente solubili, specie a caldo.

Anche questi prodotti si fondono in un liquido giallo–scuro, ad una temperatura che varia, per quelli provenienti da acidi saturi, da 139^0, 8 a 182^0, 5; mentre per quelli provenienti da acidi liquidi si aggira intorno ai 152^0–159^0.

Tanto le ammidi che le diammidi, scaldate con H Cl conc. in

tubo chiuso, per circa tre ore, a 150°, subiscono l'idrolisi, e forniscono i corrispondenti acidi secondo lo schema:

$$R-NH-COR'+HOH=R'COOH+RNH_2$$

$$R\left\langle\begin{matrix}NH-COR' \\ NH-COR'\end{matrix}\right. + \begin{matrix}HOH \\ HOH\end{matrix} = 2\,R'COOH + R\left\langle\begin{matrix}NH_2 \\ NH_2\end{matrix}\right.$$

ANILIDI.

a) **miristo-anilide.**

Il prodotto si presenta in ammassi cristallini assai soffici, costituiti da finissimi aghi che fondono a 81°, 5 e bollono a 10 mm di pressione a 113°.

Per saponificazione con HCl fornisce una sostanza bianca, solida di natura acida, che ricristallizzata dall'alcol si presenta in lamelle fondenti a 53°, 5, completamente insolubili nell'acqua, difficilmente solubili in alcol ed etere a freddo, discretamente a caldo (acido miristico).

I Gr. 0,236 di sostanza diedero g. 0,2358 di H_2O e g. 5,6836 di CO_2.

II. Gr. o, 132 di sostanza dettero tanta NH_3 (met. Kjeldhal) da neutralizzare cc. 4.15 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5.81 di N.;

III. gr. 0,1574 diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.9 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 6.86 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_5NH-CO-C_{13}H_{27}$
C	78.99	—	—	79.20
H	11.10	—	—	10.89
N	—	4.40	4.35	4.62

b) **palmito-anilide.**

Si presenta in masse cristalline raggiate, costituite da lunghi e duri aghi setacei fondenti a 88°,5 che a 10 mm bollono a 132°,5.

Per saponificazione con HCl fornisce una massa solida cristallina la quale, ricristallizzata dall'alcol, si presenta in scaglie madreper-

lacee formate da cespetti di fini aghi fondenti a 62°, 5, difficilmente solubili nell'alcol a freddo, facilissimamente a caldo (acido palmitico).

I. Gr. 0,1302 di sostanza diedero tanta NH_3 (Met. K.) da neutralizzare cc. 3.75 di $H_2 SO_4$ $N/_{10}$ = mgr. 5.25 di N;

II. gr. 0,1654 diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.95 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 6.93 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_5NH—CO—C_{15}H_{31}$
N.	4,03	4.18	4.22

c) **stearo-anilide.**

Si presenta in masse cristalline raggiate costituite da minutissimi aghi bianchi molto sottili e lucenti, fondenti a 88° che a 10 mm. bollono a 153°,5.

Per saponificazione con HCl fornisce una sostanza solida bianca, la quale ricristallizzata dall'alcol si mostra costituita da laminette bianche madreperlacee, fondenti a 71° in liquido perfettamente incoloro che per raffreddamento si solidifica in una massa translucida (acido stearico).

I. Gr. 0,2222 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,6 di $H_2 SO_4$ $N/_{10}$ = mgr. 7.84 di N.

II. gr. 0,2462 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6.35 di $H_2 SO_4$ $N/_{10}$ = mgr. 8,89 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_5NH—CO—C_{17}H_{35}$
N.	3.52	3.64	3.89

d) **araco-aoilide.**

Si presenta tn bellissimi aghi di un puro bianco lunghi ed intrecciati, fondenti a 91°,5 che a 10 mm bollono a 172°.

Per saponificazione con HCl fornisce una sostanza solida, bianca, che ricristallizzata dall'alcol si mostra costituita di grosse scaglie brillanti fondenti a 76°, 5 (acido arachico).

I. Gr. 0,1732 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.25 di $H_2 SO_4$ N/$_{10}$ = mgr, 5.95 di N;

II. gr. 0,1906 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,0 di $H_2 SO_4$ N/$_{10}$ = mgr. 7.0 di N.

Donde calcolando il °/$_0$ si ha:

Trovato		Calcolato per
I	II	$C_6H_5 - NH - CO - C_{19}H_{39}$
N 3.43	3.67	3.61

e) oleo-anilide.

Si presenta in masse cristalline madraperlacee costituite da minutissimi aghi sottili, incolori, brillantissimi, fondenti a 41°, che a 10 mm. bollono a 143°, 5.

Per saponificazione con HCl fornisce una sostanza liquida oleosa solubilissima in alcol ed etere la quale, purificata per successivi lavaggi con acqua della sua soluzione eterea, si mostra come un liquido quasi incoloro, inodoro, che, solidifica, a circa + 4° e fonde a + 14° (acido oleico). Per meglio identificarlo ne fu fatto il numero di jodio che fu trovato eguale a 87°.05 contro un teorico, per l'acido oleico, di 90,07.

I. Gr. 0,1694 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.7 di $H_2 SO_4$ N/$_{10}$ = mgr. 6,58 di N.

II. gr. 0,1395 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,8 di $H_2 SO_4$ N/$_{10}$ = mgr. 5,32 di N;

III. gr. 0,4044 di sostanza, nelle dovute condizioni sperimentali, assorbirono gr. 0,26824 di I;

IV. gr. 0,4102 di sostanza assorbirono gr. 0,27425 di I.

Donde calcolando il °/$_0$ di azoto e il numero di jodio si ha:

	Trovato				Calcolato per
	1	II	III	IV	C_6H_5 NH—CO—$C_{17}H_{33}$
N.	3.88	3.81	—	—	3.92
Nj.	—	—	66.33	66.85	71.15

f) eruco-anilide.

Si presenta in masse cristalline lucenti, costituite da minutissimi aghi splendenti, fondenti a 55°, che a 10 mm. bollono a 181°.

Per saponificazione in tubo chiuso, fornisce una sostanza solida, di natura acida. che. ricristallizzata dall'alcol, si presenta in aghi sottili e lunghi fondenti a 33°, dei quali, per meglio identificarli, fu determinato il numero di iodio che fu trovato 73.27 contro un teorico, per l'acido crucico, di 75.14.

I. Gr. 0,1214 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2.9 di $H_2 SO_4$ $N/_{10}$ = mgr. 4.06 di N;

II. gr. 0,1143 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2.7 da $H_2 SO_4$ $N/_{10}$ = mgr. 3.75 di N;

III. gr. 0,3092 di sostanza assorbirono gr. 0,1247278 di J.

Donde calcolando il °/₀ di N e di Nj si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_5NH - CO - C_{21}H_{41}$
N.	3.34	3.30	—	3.38
Nj	—	—	59-75	61.50

g) linolen-anilide.

Si presenta come un liquido limpido, oleoso di reazione neutra, appena colorato in gialletto. insolubile in acqua, solubilissimo in tutti i solventi organici.

Per saponificazione con HCl fornisce un liquido quasi incoloro di natura acida, di odore simile a quello dell'olio di pesce, del quale fu determinato, allo scopo d'identificarlo, il numero di jodio o fu trovato 270,0 contro un teorico, per l'acido linolenico, di 274,1.

I. Gr. 0,1565 di sostanza diedero gr. 0,1423 di H_2O e gr. 0,4658 di CO_2;

II. gr. 0,2666 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 8,2 di $H_2 SO_4$ $N/_{10}$ — mgr. 11.48 di N;

III. gr. 0,2588 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 7.9 di $H_2 SO_4$ $N/_{10}$ = mgr. 11.06 di N;

IV. gr. 0,1624 di sostanza assorbirono gr. 0,3428963 di J.

Donde calcolando il $^0/_0$ ed il numero di jodio si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_6H_5NH - CO - C_{17}H_{29}$
C.	81.10	—	—	—	81.58
H.	10.10	—	—	—	9.91
N.	—	4.30	4.27	—	3.96
Nj	—	—	—	211.14	215.86

P-METIL-ANILIDI.

a) miristo-p-metil-aoilide.

Si presenta in scaglie madreperlacee, costituite da lunghi aghi sottili, fondenti a 84°, che a 10 mm. bollono a 121°,5.

Il prodotto saponificato con HCl fornisce acido miristico fusibile a 53°. 5.

I. Gr. 0,1789 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5.95 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 8.33 di N;

II. gr. 0,1267 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.15 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5.81 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4\,CH_3\,NH - CO - C_{13}H_{27}$
N.	4.65	4.58	4.41

b) palmito-p-metil-anilide.

Si presenta in masse cristalline madreperlacee costituite da lunghi aghi setacei fondenti a 93°,5 che a 10 mm. bollono a 140°.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido palmitico fondente a 62°,5.

I. Gr. 0,1532 di sostanza dettero gr. 0,1602 di H_2O e gr. 0.4476 di CO_2.

II. gr. 0,5628 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 16,05 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 22.47 di N;

III. gr. 0,3636 di sottanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 10,6 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 14.48 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

Trovato			Calcolato per
I	II	III	$C_6H_4CH_3 NH - CO - C_{15}H_{31}$
C. 79.68	—	—	80,00
H. 11.61	—	—	11.30
N. —	3.99	4.08	4.05

c) stearo-p-metil-anilide.

Il prodotto si presenta in masse cristalline madreperlacee costituite da sottilissimi aghi bianchi fondenti a 95°.5, che a 10 mm. bollono a 161°,5.

Per saponificazione, come al solito, fornisce del puro acido stearico fondente a 71°.

I. Gr. 0,2757 di sostanza dettero santa NH_3 da neutralizzare cc. 7.1 di H_2SO_4 N_{I10} = mgr. 9.94 di N;

II. gr. 0,1588 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.9 di H_2SO_4 N_{I10} = mgr. 5.46 di N,

Donde calcolando il $^0I_0$ si ha:

Trovato		Calcolato per
I	II	$C_6H_4CH_3 NH - CO - C_{17}H_{35}$
N. 3.60	3.43	3.75

d) araco-p-metil-aoilide.

Si presenta in masse microcristalline dalle cui soluzioni alcoliche, per evaporazione spontanea del solvente, si separano dei lunghi aghi di un puro bianco fondenti a 96°, che a 10 mm. bollono a 189°,5.

Per saponificazione con HCl si ottiene dal prodotto dell'acido arachico puro fondente a 77°.

I. Gr. 0,122 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,8 di H_2SO_4 N_{I10} = mgr. 3,92 di N.

II. Gr. 0,1196 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,85 di H_2SO_4 N_{I10} = mgr. 3,99 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4CH_3 - NH - CO - C_{19}H_{39}$
N	3,21	3,33	3,49

e) oleo-p-metil-anilide.

Si presenta in ammassi cristallini lucentissimi costituiti da minutissimi aghi intrecciati, incolori, brillanti, fondenti a 42°,5, che a 10 mm. bollono a 156°,5.

Per saponificazione con HCl si ottiene del puro acido oleico, quasi incoloro, che solidifica a + 4° e fonde a + 14°, identificato anche dal numero di iodio: trovato 86,83 (teorico 90,07).

I. Gr. 0,1508 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,0 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,6 di N;

II. Gr. 0,2376 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6,15 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 8,61 di N;

III. Gr. 0,4711 di sostanza assorbirono gr, 0,29886 di I.

IV. Gr. 0,2014 di sostanza assorbirono gr. 0,12653 di I.

Donde calcolando il $^0/_0$ di azoto ed il Nj si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_6H_4CH_3 - NH - CO - C_{17}H_{33}$
N	3,71	3,62	—	—	3,77
Nj	—	—	63,43	62,82	68,46

f) eruco-p-metil-anilide.

Si presenta in masse cristalline, lucenti, madreperlacee. costituite da minutissimi aghi splendenti, incolori, fondenti a 57°,5 che a 10 mm. bollono a 192°,5.

Saponificando il prodotto, come sopra, si ottiene acido erucico puro fondente a 32°,5 con numero di iodio 72,67 (teorico 75,14).

1. Gr. 0,1726 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,9 di H_2SO_4 N_{10} = mgr. 5,46 di N;

II. Gr. 0,1588 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,6 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,04 di N;

III. Gr. 0,4282 di sostanza assorbirono gr, 0,23724 di I.

Donde calcolando il $^0|_0$ di azoto ed il Nj si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_4CH_3NH - CO - C_{21}H_{41}$
N	3,16	3,17	—	3,27
Nj	—	—	55,40	59,48

g) **linolen-p-metil-anilide.**

Si presenta come un liquido limpido, oleoso, quasi incoloro, insolubile in acqua, solubilissimo in solventi organici.

Il prodotto saponificato con HCl fornisce un liquido di natura acida di odore simile a quello dell'olio di pesce, che sottoposto a purificazione si è in massima parte resinificato. tanto da non permettere ulteriore identificazione.

I. Gr. 0,1516 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,95 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,53 di N;

II. Gr. 0,1328 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,5 di H_2SO_4 N_{10} = mgr. 4,9 di N;

III. Gr. 0,1508 di sostanza assorbirono gr. 0,305385 di I.

Donde calcolando $^0|_0$ di N ed il Nj si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_4CH_3NH - CO - C_{17}H_{29}$
N	3,64	3,68	—	3,81
Nj	—	—	202,50	207,62

M-DIMETIL-ANILIDI.

a) **miristo-m-dimetil-anilide.**

Si presenta in masse mammellonari, costituite da lunghi aghi sottili, fondenti a 93°, che a 10 mm. bollono a 127°5.

Per saponificazione con HCl si ha del puro acido miristico fondente a 53,5.

I. Gr. 0,1248 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,6 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 5,04 di N.

II. Gr. 0,1422 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,2 di H_2SO_4 N_{10} = mgr. 5,88 di N.

Donde calcolando il $^0i_0$ si ha:

	Tovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_3(CH_3)_2NH-CO-C_{13}H_{27}$
N	4,03	4,13	4,22

b) **palmito-m-dimetil-anilide.**

Si presenta in masse cristalline mammellonari, costituite da aghi soffici, brillanti, quasi incolori, fondenti a 97°,5 che a 10 mm. bollono a 148°.

Il prodotto, saponificato, fornisce del puro acido palmitico fondente a 62°,5.

I. Gr. 0,0624 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 1,65 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 2,31 di N;

II. Gr. 0,0903 di sostanza diedero taata NH_3 da neutralizzare cc. 2,35 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 3,29 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_3(CH_3)_2NH-CO-C_{15}H_{31}$
N	3,70	3,64	3,89

c) **stearo-m-dimetil-anilide.**

Si presenta come una massa cristallina, apparentemente gelatinosa, la quale dà, col dissecarsi, una polvere micro-cristallina costituita da minutissimi aghi bianchi, fondenti a 102°. che a 10 mm. bollono a 159°,5.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido stearico fondente a 71°.

I. Gr. 0,1692 di sostanza diedero gr. 0,1812 di H_2O gr. 0,4396 di CO_2;

II. Gr. 0,1489 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,9 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,46 di N;

III. Gr. 0,1498 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,65 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,11 di N.

Donde calcolando il $^0|_0$ si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_3(CH_3)_2NH - CO - C_{17}H_{35}$
C	80.52	--	—	80.62
H	11.89	—	—	11.62
N	—	3.66	3.41	3.61

d) araco-m-dimetil-anilide.

Si ottiene in masse microcristallizzate costituite da bellissimi aghi splendenti di un bianco purissimo, fondenti a 99°, che a 10mm bollono a 181°,5.

Il prodotto, per saponificazione con HCl, fornisce dell'acido arachico fondente a 76°,5.

I Gr. 0,1422 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,3 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 4.62 di N:

II gr. 0,1652 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,8 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 5.32 N.

Donde calcolando il $^0|_0$ si ha

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_3(CH_3)_2 - NH - CO - C_{19}H_{39}$
N.	3.24	3.22	3.37

e) oleo-m-dimetil-anilide.

Si presenta in masse cristalline costituite da minutissimi aghi incolori, lucentissimi, fondenti a 59°,5 che a 10mm. bollono a 167°,5,

Dalla saponificazione del prodotto con HCl si ottiene del puro acido oleico identificato dal numero di jodio: trovato 86,68 (teorico 90.07).

I Gr. 0,0676 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 1.8 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 2.52 di N.

II gr. 0,0746 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 1.9 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 2.66 di N.

III gr. 0,3912 di sostanza assorbirono gr. 0,2509 di J.

Donde calcolando il $^0/_0$ di N. e il Nj si ha

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_3(CH_3)_2NH - CO - C_{17}H_{33}$
N	3.72	3.56	—	3.63
Nj	—	—	64.13	65.97

f) eruco-m-dimetil-anilide.

Si presenta come una massa microcrlstallina apparentemente gommosa, costituita di minutissimi aghi brillanti, intrecciati, fondenti a 68°,5 che a 10 mm. bollono a 190°.

Dalla saponificazione del prodotto si ha del puro acido erucico fondente a 32°,5, del quale fu pure determinato il Nj: trovato 72,13 (teorico 75.14),

I Gr. 0,1460 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.20 di H_2SO_4 N[10 = mgr. 4.48 di N.

II Gr. 0,1416 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.15 di H_2SO_4 N[10 = mgr. 4.41 di N.

III Gr. 0,3268 di sostanza assorbirono gr. 0,173346 di J.

Donde colcolando il $^0[_0$ di N e il Nj si ha

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_3(CH_3)_2NH - CO - C_{21}H_{41}$
N	3.06	3.11	—	3.17
Nj	—	—	53.04	57.59

g) linolen-m-dimetil-anilide.

Liquido limpido, oleoso, quasi incoloro, insolubile in acqua, solubile in etere, cloroformio, benzolo ed alcool, specie a caldo.

Il prodotto saponificato con HCl fornisce un liquido acido di odore simile a quello degli olii di pesce che si resinifica rapidissimamente.

I Gr. 0,1681 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.2 di H_2SO_4 N[10 = mgr. 5.88 di N.

II Gr. 0,2102 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,5 di H_2SO_4 N.[10 = mgr. 7.7 di N.

IIi Gr. 0,1326 di sostanza assorbirono gr. 0,257488 di J.

Donde calcolando il $^0|_0$ di N e il Nj si ha

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_3(CH_3)_2NH-CO-C_{17}H_{29}$
N	3.49	3.66	—	3.67
Nj	—	—	194.18	200.00

P-OSSI-ANILIDI.

a) **miristo-p-ossi-anilide.**

Si presenta in minutissimi aghi brillanti, incolori fondenti a 113°, che a 10mm. bollono a 206°

Il prodotto saponificato con HCl conc. fornisce del puro acido miristico fondente a 53°,5.

I Gr. 0,1854 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5.75 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 8,05 di N.

II Or. 0,1698 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,25 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 7.35 di N.

Donde calcolando il $^0|_0$ si ha

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OHNH-CO-C_{13}H_{27}$
N	4.34	4.32	4.39

b) **palmito-p-ossi-anilide.**

Si presenta sotto forma di masse cristalline bianchissime, che ricristallizzate dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da minutissimi aghi brillanti, incolori, intrecciali, fondenti a 131° che a 10mm bollono a 225°,5.

Il prodotto, saponificato in tubo chiuso con HCl conc., fornisce del puro acido palmitico fondente a 62°,5.

1 Gr. 0,1410 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,0 di H_2SO_4 =$N|_{10}$ mgr. 5,6 di N.

II Gr. 0,1966 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,55 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 7.77 di N.

Da cui calcolando il $^0|_0$ si ha

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OHNH - CO - C_{15}H_{31}$
N.	3.97	3.95	4.03

c) stearo-p-ossi-anilide.

Si presenta in masse madraperlacee, le quali ricristallizzate dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da lunghissimi aghi, brillanti, incolori, fondenti a 132° che a 10mm bollono a 239°,5.

Il prodotto saponificato con HCl conc.. fornisce acido stearico puro fondente a 71°.

I Gr. 0,1935 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,1 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 7.14 di N.

II Gr. 0,1918 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,0 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 7,0 di N.

Da cui calcolando il $^0|_0$ si ha

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OH - NH - CO - C_{17}H_{35}$
N	3,68	3.64	3.73

d) araco-p-ossi-anilide.

Si presenta in masse cristalline bianche, le quali ricrastillizzate dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da bellissimi aghi bianchi lunghi ed intrecciati, fondenti a 115° che a 10mm. bollono a 259°.

Il prodotto saponificato in tubo chiuso con HCl conc. a 180°, fornisce dell'acido arachico puro fondente a 76°5.

I Gr. 0,1942 di sostanza dettero gr. 0,1958 di H_2O e gr. 0,5504 di CO_2.

II Gr. 0,1662 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.95 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 5,53 di N.

III Gr. 0,2012 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.95 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 6.93 di N.

Donde calcolando il °/₀ si ha

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_4OH - NH\,CO - C_{19}H_{39}$
C	77.29	—	—	77.41
H	11.20	—	—	11.41
N	—	3.32	3.44	3.47

e) oleo-p-ossi-anilide.

Si presenta in bellissime scaglie madraperlacee le quali, più volte ricristallizzate dall'alcool si mostrano costituite da minutissimi aghi, sottili incolori, brillantissimi, fondenti a 80° che a 10 mm bollono a 251°,5.

Il prodotto saponificato con HCl fornisce acido oleico identificato dal numero di I: trovato 88,09 (teorico 90,07).

I. Gr. 0,1614 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,3 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 6,02 di N.

II. Gr. 0,1476 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,9 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 5,46 di N.

III. Gr. 0,3908 di sostanza assorbirono gr. 0,257868 di I.

Donde calcolando il $^0/_0$ di azoto e il numero di I si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_4OHNHCOC_{17}H_{33}$
N	3.72	3,69	—	3.75
Nj	—	—	65.98	68.09

f) eruco-p-ossi-anilide.

Si presenta in masse cristalline lucenti, di colore bianco d'argento, costituite di minuti aghi splendenti, fusibili a 114°, che a 10 mm. bollono a 282°

Per saponificazione del prodotto con HCl si ottiene acido erucico fondente a 33°, del quale, per meglio identificarlo, fu fatto anche il numero di iodio; trovato 74.41 (teorico 75.14).

I. Gr. 0,1812 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.2 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 5.88 di N.

II. Gr. 0,1882 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.25 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 5.95 di N.

III. Gr. 0,2944 di sostanza assorbirono gr. 0,1708155 di I.

Donde calcolando il $^0/_0$ di azoto e il Nj si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_4OHNHCOC_{21}H_{41}$
N	3.19	3.16	—	3.26
Nj	—	—	58.02	59.20

P-METOSSI-ANILIDI.

a) **miristo-p-metossi-anilide.**

Si presenta in lunghi cristalli riuniti a ciuffo che dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool si mostrano come dei bellissimi aghi incolori brillanti, fondenti a 101°,5, che a 10 mm. bollono a 215°,5.

Il prodotto saponificato in tubo chiuso con HCl conc. fornisce acido miristico fondente a 53°,5.

I. Gr. 0,2592 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 7.7 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 10.78 di N.

II. Gr. 0,1874 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5.6 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 7.84 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolàto per
	I	II	$C_6H_4OCH_3NH{-}CO{-}C_{13}H_{27}$
N	4.15	4.18	4.20

b) **palmito-p-metossi-anilide.**

Si presenta, in masse madraperlacee, le quali, ricristallizzate dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da lunghissimi aghi incolori brillanti fondenti a 108°, che a 10 mm. bollano a 238°.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido palmitico che fonde a 62°,5.

I. Gr. 0,1788 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,9 di H_2SO_4 $^n/_{10}$ = mgr. 6,86 di N.

II. Gr. 0,2291 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6,3 di H_2SO_4 $^n/_{10}$ = mgr. 8,82 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OCH_3NH—CO—C_{15}H_{31}$
N	3.83	3.84	3.87

c) stearo-p-metossi-anilide.

Si presenta in masse cristalline d'un puro bianco, le quali, ricristallizzate dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite di minutissimi e bianchissimi aghi fondenti a 104°. che a 10 mm. bollono a 259°,5.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido stearico fondente a 71°.

I. Gr. 0,1440 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,6 di H_2SO_4 $^n/_{10}$ = mgr. 5,04 di N.

II. Gg. 0,1434 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,55 di H_2SO_4 $^n/_{10}$ = mgr. 4,97 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OCH_3NH—CO—C_{17}H_{35}$
N	3.50	3.46	3.59

d) araco-p-metossi-aailide.

Si presenta sotto forma di ammassi cristallini i quali ricristallizzati dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente si mostrano costituiti da belli e lunghi aghi bianchissimi fondenti a 106° che a 10 mm. bollono a 281°,5.

Per saponificazione con HCl conc. in tubo chiuso si ottiene dell'acido arachico puro fondente a 77°

I. Gr. 0,1744 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,Idi H_2SO_4 $^n/_{10}$ = mgr. 5,71 di N.

II. Gr. 0,1416 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,35 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 4.69 di **N**.

Da cui calcolando il °/₀ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	1	II	$C_6H_4OCH_3NH-CO-C_{19}H_{39}$
N	3.27	3.31	3,35

e) **oleo-p-metossi-anilide.**

Si presenta in masse bianche microcristalline le quali ricristallizzate dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da minutissimi aghi incolori, brillanti, fusibili a 67° che a 10 mm. bollono a 262°.

Per saponificazione con HCl conc. nel solito modo, si ottiene del puro acido oleico, incoloro quasi, che solidifica a +4° e fonde a +14°, identificato anche col numero di jodio; trovato 87.53 (teorico 90.07).

I. Gr. 1882 di sostanza diedero gr. 0.1810 di H_2O e gr. 0,5355 di CO_2.

II. Gr. 0,2008 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,1 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 7.14 di N.

III. Gr. 0,1764 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,5 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 6,30 di N.

IV. Gr. 0,4156 di sostanza assorbirono gr. 0,26192 di J.

Donde calcolando il °/₀ e il numero di J si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_6H_4OCH_3NH-CO-C_{17}H_{33}$
C	77.60	—	—	—	77.51
H	10.68	—	—	—	10.59
N	—	3.55	3.57	—	3.61
Nj	—	—	—	63.02	65.63

f) **eruco-p-metossi-anilide.**

Si presenta come masse cristalline madreperlacee, le quali ricristallizzate dall'alcool, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite di minutissimi aghi incolori, brillanti, fusibili a 85°, che ha 10 mm. bollono a 287°,5.

Dal prodotto saponificato con HCl conc. si ottiene acido erucico puro fondente a 32°,5 del quale, per meglio identificarlo, fu fatto il Nj : trovato 73.67 (teorico 75.14),

I. Gr. 0,1850 diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,1 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 5,74 di N.

II. Gr. 0,1780 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.92 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 5.488 di N.

III. Gr. 0,3094 di sostanza assorbirono gr. 0,17524 di I.

Donde calcolando il °/₀ di N e il Nj ; si ha :

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_4OCH_3NHCOC_{21}H_{41}$
N.	3.10	3.08	—	3.16
Nj	—	—	56.66	57.33

P-ETOSSI-ANILIDI.

a) miristo-p-etossi-anilide.

Si presenta in masse cristalline madreperlacee di color bianco d'argento ; le quali dalla propria soluzione alcolica, per evaporazione spontanea del solvente, si depongono in minuti aghi setacei, fondenti a 108°, che a 10 mm. bollono a 228°,5.

Per saponificazione in tubo chiuso con HCl conc. il prodotto da acido miristico puro fondente a 53°,5.

I Gr. 0,2216 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6.3 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 8.82 di N.

II gr. 0.2110 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6.05 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 8.47 di N.

Da cui calcolando il °/₀ si ha :

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OC_2H_5NH-CO-C_{13}H_{27}$
N.	3.98	4.01	4.03

b) **palmito-p-etossi-anilide.**

Si presenta sotto forma di masse cristalline madreperlacee, le quali, ricristallizzate dall'alcol, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da minutissime scagliette translucide fondenti a 109° che a 10 mm. bollono a 250°.

Il prodotto saponificato, come sopra, fornisce del puro acido palmitico fondente a 62°,5.

1. Gr. 0.2018 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,3 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 7.42 di N.

II gr. 0,2166 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,6 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 7.84 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OC_2H_5NH-CO-C_{15}H_{31}$
N.	3.67	3.61	3.73

c) **stearo-p-etossi-anilide.**

Si presenta in ammassi cristallini, apparentemente gelatinosi, leggermente colorati in rosa, i quali danno, col disseccarsi, una polvere microcristallina. solubile in alcol, la quale, per evaporazione spontanea del solvente, si depone magnificamente cristallizzata in splendenti aghi bianchi fondenti a 110° che a 10 mm. bollono a 269°,5.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido stearico fondente a 71°.

I. Gr. 0,1608 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.9 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5.46 di N;

II. gr. 0,1968 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.8 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 6.72 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OC_2H_5NH-CO-C_{17}H_{35}$
N.	3.39	3.41	3.47

d) araco-p-etossi-aoilide.

Si presenta in masse microcristalline bianchissime, le quali ricristallizzate dall'alcol, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da minutissimi e splendenti aghi bianchi fondenti a 111° che a 10 mm. bollono a 290°.

Il prodotto per saponificazione con HCl conc. a 180° in tubo chiuso, fornisce del puro acido arachico fondènte a 76°,5.

I. Gr. 0,1682 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,8 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 5.32 di N;

II gr. 0,1840 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.2 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 5.88 di N.

Donde calcolando il °/0 si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4OC_2H_5NH - CO - C_{19}H_{39}$
N	3.16	3.19	3.24

e) oleo-p-etossi-anilide.

Si depone in ammassi cristallini brillanti costituiti da minuti aghi incolori lucentissimi fondenti a 72°, che a 10 mm. bollono a 265°,5.

Dalla saponificazione del prodotto con HCl conc. al solito modo, si ottiene acido oleico puro identificato dal numero di I: trovato 87.77 (teorico 90.07).

I Gr. 0,1894 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.65 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 6,51 di N;

II gr. 0,1912 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4.65 di H_2 SO_4 N/10 = mgr. 6.51 di N;

III 0,3784 di sostanza assorbirono gr. 0,23092 di I.

Donde calcolando il °/0 di N e il Nj; si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_6H_4OC_2H_5NH - CO - C_{17}H_{33}$
N	3.43	3.40	—	3.49
Nj	—	—	61.02	63.34

f) eruco-p-etossi-aoilide.

Si presenta in masse cristalline, le quali ricristallizzate dall'alcol, per evaporazione spontanea del solvente, si mostrano costituite da piccole pagliette sericee, fondenti a 87°, che a 10 mm. bollono a 288°. Dalla saponificazione del prodotto si ottiene acido erucico puro fondente a 32°,5 del quale fu pure determinato il numero di jodio: trovato 73,08 (teorico 75.14).

I Gr. 0,1816 di sostanza diedero gr. 0,1844 di H_2O e gr. 0,5222 di CO_2.

II gr. 0,1692 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare ec. 3.57 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 4.998 di N;

III gr. 0,1822 di sostanza diedero tanta NH_3 da meutralizzare cc. 3.9 di H_2SO_4 $N|_{10}$ ≡ mgr. 5,46 di N;

IV gr. 0,3092 di sostanza assorbirono gr. 0,16765 di I.

Donde calcolando il $^0|_0$ e il Nj si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_6H_4OC_2H_5NH-COC_{21}H_{41}$
C	78.42	—	—	—	78.77
H	11.22	—	—	—	11.15
N	—	2.95	2.99	—	3.06
Nj	—	—	—	54.22	55.58

α-NAFTILAMMIDI.

a) miristo-α-naftilammide.

Si presenta in ammassi cristallini assai soffici, costituiti da finissimi aghi che fondono a 110° e a 10 mm. bollono a 162°,5.

Il prodotto saponificato in tubo chiuso con HCl conc. fornisce del puro acido miristico fondente a 53°,5

I. Gr. 0,1010 di sostanza diedero gr. 0,0920 di H_2O e gr. 0,3014 di CO_2;

II. Gr. 0,0936 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,46 di H_2SO_4 $N|_{10}$ = mgr. 3,444 di N.

III. Gr. 0,1070 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,95 diH_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 4,13 di N.

Da cui calcolando il °/₀ si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{10}H_7(\alpha)NH - OC - C_{13}H_{27}$
C	81,38	—	—	81,58
H	10,12	—	—	9,91
N	—	3,67	3,85	3,96

b) **palmito-α-naftilammide.**

Si presenta in masse cristalline raggiate, costituite da duri aghi setacei fondenti a 112°,8 che a 10 mm. bollono a 182°.

Il prodotto saponificato in tubo chiuso con HCl conc. fornisce del puro acido palmitico fondente a 62°,5.

I. Gr. 0,2284 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,8 di H_2SO_4 N/₁₀ = mgr. 8,12 di N.

II. Gr. 0,1090 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,91 di H_2SO_4 N/₁₀ = mgr. 4,074 di N.

Da cui calcolando il °/₀ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{10}H_7(\alpha)NH - OC - C_{15} - H_{31}$
N	3,55	3,73	3,67

c) **stearo-α-naftilammide.**

Si presenta in masse cristalline mammellonari costituite da aghetti bianchi corti, molto sottili e lucenti fondenti a 110°,8 che a 10 mm. bollono a 205°.

Il prodotto saponificato, come sopra, in tubo chiuso con HCl conc. fornisce dell'acido stearico puro fondente a 71°.

I. Gr. 0,1550 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,8 di H_2SO_4 N/₁₀ = mgr. 5,32 di N.

II. Gr. 0.1384 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,3 di H_2SO_4 N/₁₀ = mgr. 4,62 di N.

Da cui calcolando il °/₀ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{10}H_7(\alpha)NH - OC - C_{17}H_{35}$
N	3,43	3,33	3,42

d) araco-α-naftilammide.

Si presenta in masse microcristalline, dalle cui soluzioni alcooliche, per evaporazione spontanea del solvente, si separano dei minutissimi aghi fondenti a 99° che a 10 mm. bollono a 221°,5.

I. Gr. 0,1572 di sostanza diedero tanta NH_3 da nutralizzare cc. 3,6 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,04 di N.

II. Gr. 0,1802 di sostanz diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,2 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,88 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	1	II	$C_{10}H_7(\alpha)NH - OC - C_{19}H_{39}$
N	3,20	3,26	3,20

e) oleo-α-naftilammide.

Si deposita in masse cristalline costituite da minutissimi aghetti fondenti a 60° che a 10 mm. bollono a 190°,5.

Il prodotto saponificato al solito con HCl conc. in tubo chiuso nel vuoto, fornisce dell'acido oleico che solidifica a circa + 4° e fonde a + 14°, identificato anche dal numero di jodio: trovato 87,05 (teorico 90,07).

I. Gr. 0,1642 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,9 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,46 di N.

II. Gr. 0,1406 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,35 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 4,69 di N.

III. Gr. 0,1994 assorbirono gr. 0,11585 di iodio.

IV. Gr. 0,2754 di sostanza assorbirono gr. 0,16 jodio.

Donde calcolando il $^0/_0$ di azoto ed il Nj si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_{10}H_7(\alpha)NH - OC - C_{17}H_{33}$
N	3,32	3,33	—	—	3,43
Nj	—	—	59,60	58,09	62,40

f) eruco-α-naftilammide.

Si presenta in masse cristalline lucenti, costituite da minutissimi aghi splendenti fusibili a 73° che a 10 mm. bollono a 230°.

Dalla saponificazione del prodotto con HCl conc. si ottiene del puro acido erucico fondente a 33°, del quale, per meglio identificarlo, fu determinato il numero di jodio: trovato 72,92 (teorico 75,14).

I. G. 0,1365 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,8 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 3,92 di N.

II. Gr. 0,1221 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,91 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 4,074 di N.

III. Gr. 0,2182 di sostanza assorbirono gr. 0,11142 di I.

IV. Gr. 0,2812 di sostanza assorbirono gr. 0,14572 di I.

Da cui calcolando il $^0/_0$ di azoto e il Nj si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_{10}H_7(\alpha)NH\text{-}OC\text{-}C_{21}H_{41}$
N	2,87	3,33	—	—	3.02
Nj	—	—	51,06	51,81	54,85

β-NAFTILAMMIDI.

a) miristo-β-naftilammide.

Si presenta in mammelloni aciculari costituiti da aghi lunghi e sottili che fondono a 108° e a 10 mm. bollono a 179°.

Il prodotto, saponificato in tubo chiuso con HCl conc. fornisce acido miristico, fusibile a 53°,5

I. Gr. 0,1350 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,75 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 5,25 di azoto.

II. gr. 0,1328 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,6 di H_2SO_4 $N/_{10}$ mgr. 5.11 di N.

Donde calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{10}H_7(\beta)NH - OC - C_{13}H_{27}$
N	3,88	3,84	3,96

b) palmito-β-naftilammide.

Si presenta in masse cristalline mammellonari costituite da piccoli cristallini aciculari fondenti a 109° che a 10 mm. bollono a 198°,5.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido palmitico che fonde a 62°,5.

I. Gr. 0,1784 di sostanza dettero gr. 0,1701 di H_2O e gr. 0,5352 di CO_2.

II. Gr. 0,1830 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 4,6 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 6,44 di N.

III. Gr. 0,2498 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6,35 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 8,89 di N.

Da cui calcolando il °/₀ si ha:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{10}H_7(\beta)NH\text{-}OC\text{-}C_{15}H_{31}$
C	81,81	—	—	81,88
H	10,59	—	—	10,21
N	—	3,51	3,55	3,67

c) stearo-β-naftilammide.

Si presenta in masse cristalline madreperlacee costituite da sottilissimi aghi bianchi fondenti a 109° che a 10 mm. bollono a 220°,5.

Il prodotto, saponificato con HCl, fornisce del puro acido stearico fondente a 71°.

I. Gr. 0,4669 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 11,4 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 15,96 di N.

II. Gr. 0,2742 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6,55 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 9,17 di N.

Da cui calcolando il °/₀ si ha:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{10}H_7(\beta)NH\text{-}OC\text{-}C_{17}H_{35}$
N	3.41	3.34	3.42

d) araco-β-naftilammide.

Si presenta in masse microcristalline dalle cui soluzioni alcoliche, per evaporazione spontanea del solvente, si deposita in splendenti aghi bianchi minutissimi fondenti a 112°, che a 10 mm. bollono a 239°.

Per saponificazione con HCl conc, in tubo chiuso si ottiene dal prodotto acido arachico puro, fondente, a 77°.

I. Gr. 0,1594 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,7 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 5.18 di N.

II. Gr. 0,130 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3,05 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 4.27 di N.

Da cui calcolando il % si ha

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{10}H_7(\beta)NH-OC-C_{19}H_{39}$
N	3.24	3.28	3.20

e) oleo-β-naftilammide.

Si deposita in ammassi cristallini lucentissimi, costituiti da scagliette madraperlacee fondenti a 169°, 2 che a 10 mm. bollono a 215°,5.

Per saponificazione con HCl conc. si ottiene del puro acido oleico, incoloro quasi, che solidifica a + 4° e fonde a + 14°, identificato anche dal Nj: trovato 86,83 (teorico 90,07).

I. Gr. 0,1148 di sostanza dettero gr. 0,1061 di H_2O e gr. 0,3468 di CO_2.

II. Gr. 0,1396 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.3 di H_2SO_4 N/10 = mgr. 4.62 di N.

III. Gr. 0,1442 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc, 3.35 di H_2SO_4 N/10 = 4.69 di N.

IV. Gr. 0,1892 di sostanza assorbirono gr. 0,11086 di I.

V. Gr. 0,2284 di sostanza assorbirono gr. 0,1358 di I.

Donde calcolando il % e il Nj si ha:

	Trovato					Calcolato per
	I	II	III	IV	V	$C_{10}H_7(\beta)NH-OC_{17}H_{33}$
C	82.38	—	—	—	—	82.55
H	10.26	—	—	—	—	10.07
N	—	3.30	3.25	—	—	3.43
Nj	—	—	—	58.59	59.47	62.40

f) eruco-β-naftilammide.

Si presenta in masse microcristalline bianche splendenti, le quali ricrastillizzate più volte dall'alcool, si mostrano costituite da minutissimi aghi brillanti, incolori, fondenti a 87° che a 10 mm. bollono a 247°,5,

Saponificando il prodotto come sopra si ottiene acido erucico puro fondente a 32°,5 del quale fu pure determinato il numero di jodio: trovato 72,67 (teorico 75,14).

I. Gr. 0,0658 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 1.51 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 2.114 di N.

II. Gr. 00,914 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 2,02 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = 2,828 di N.

III. Gr. 0,1912 di sostanza assorbiscono gr. 0.097 di jodio.

IV. Gr. 0,2018 di sostanza assorbirono gr. 0,1019 di jodio.

Calcolando il °/₀ di N e il Nj si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_{10}H_7$ (β) NH OC-C_{21}-H_{41}
N	3.21	3.29	—	—	3.02
Nj	—	—	50.73	50.47	54.85

P-FENILENDIAMMIDI.

a) miristo-p-feaileodiammide.

Si presenta in polvere microcristallina di colore grigio chiara costituita di minutissimi aghetti fondenti a 162°,5 che a 10 mm. bollono a 186°,5.

Per saponificazione in tubo chiuso con HCl conc. si ha del puro acido miristico fondente a 53°,5

I. Gr. 0,2098 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 7.75 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 10,85 di N.

II. Gr. 0,0993 di sostanza dettero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 3.81 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 5,334 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4\langle{}^{NH-OC-O_{18}-H_{27}}_{NH-OC-C_{13}H_{27}}$
N	5.16	5,37	5.30

b) **palmito-p-fenilendiammide.**

Si presenta in masse microcristalline, costituite da minutissimi aghi corti, soffici e brillanti, quasi incolori fondenti a 181°.5 che a 10 mm. bollono a 208°.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido palmitico fondente a 62°,5.

I. Gr. 0,1941 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6,55 di H_2SO_4 $N/_{10}$ = mgr. 9.17 di **N**.

II. Gr. 0,1507 diedero tante NH_3 da neutralizzare cc. 5,05 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 7.07 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_6H_4\langle{}^{NH-OC-C_{15}H_{31}}_{NH-OC-C_{15}H_{31}}$
N	4.72	4,69	4,79

c) **stearo-p-fenilendiammide.**

Si presenta come una massa polverulenta microcristallina costituita da minutissimi aghetti bianchi fondenti a 179°,5 che a 10 mm. bollono a 229°,5.

Il prodotto saponificato fornisce del puro acido stearico fondente a 71°.

I. Gr. 0,1902 di sostanza dettero gr. 0,2071 di H_2O e gr. 0,5471 di CO_2.

II. Gr. 0,1706 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 5,25 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 7.35 di N.

III. Gr. 0,1116 di sostanze diedero tante NH_3 da neutralizzare cc. 3.7 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 5.18 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato			Calcolato per $C_6H_4\langle{NH-OC-C_{17}H_{35} \atop NH-OC-C_{17}H_{35}}$
	I	II	III	
C	78.44	—	—	78.75
H	12.09	—	—	11.87
N	—	4.30	4.30	4.37

d) **araco-p-fenilendiammide.**

Si presenta in masse microcristalline costituite da minutissimi aghetti fondenti a 139°,8 che a 10 mm. bollono a 250°.

Il prodotto per saponificazione con HCl conc. fornisce dell'acido arachico fondente a 76°,5.

I. Gr. 0,2108 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6,14 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 8,596 di N.

II. Gr. 0,2114 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 6,05 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 8,47 di N.

Da cui calcolando il $^0/_0$ si ha:

	Trovato		Calcolato per $C_6H_4\langle{NH-OC-C_{19}-H_{39} \atop NH-OC-C_{19}-H_{39}}$
	I	II	
N	4.07	4.00	4.02

e) **oleo-p-fenilendiammide.**

Si presenta in polvere microcristallina costituita da minutissimi aghi fondenti a 158°,7 che a 10 mm. bollono a 224°,5.

Dalla saponificazione del prodotto con HCl conc. si ottiene acido oleico puro identificato dal numero di jodio: trovato 86,56 (teorico 90,07).

I. Gr. 0,3512 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 10,65 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 14,91 di N.

II. Gr. 0,3156 diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 9.93 di H_2SO_4 $^N/_{10}$ = mgr. 13,902 di N.

III. Gr. 0,1680 di sostanza assorbirono gr. 0,12749 di J.

IV. Gr. 0,2242 di sostanza assorbirono gr. 0,16914 di J.

Donde calcolando il $^{0}/_{0}$ di azoto e il Nj si ha:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_6H_4\begin{cases} NH-OC-C_{17}-H_{33} \\ NH-OC-C_{17}-H_{33} \end{cases}$
N	4.24	4.40	—	—	4.40
Nj	—	—	75.88	76.44	79,87

f) eruco-p-fenilendiammide.

Si presenta come una massa microcristallina apparentemente gommosa, la quale più volte ricristallizzata dall'alcool amilico si mostra come una polvere grigiastra costituita di minutissimi aghetti fondenti a 151° che a 10 mm. bollono a 263°.

Dalla saponificazione del prodotto si ha del puro acido erucico fondente a 32°,5 del quale fu determinato pure il numero di jodio: trovato 73,13 (teorioo 75,14).

I. Gr. 0,2108 di sostanza diedero gr. 0,2267 di H_2O e gr. 0,6183 di CO_2.

II. Gr. 0,3654 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 9,49 di H_2SO_4 $^{N}/_{10}$ = mgr. 13,286 di N.

III. Gr. 0,3518 di sostanza diedero tanta NH_3 da neutralizzare cc. 9,51 di H_2SO_4 $^{N}/_{10}$ = mgr. 13,314 di N.

IV. Gr. 0,1706 di sostanza assorbirono gr. 0,11031 di I.

V. Gr. 0,2112 di sostanza assorbirono gr. 0,1317 di I.

Da cui calcolando il $^{0}/_{0}$ e il Nj si ha:

	Trovato					Calcolato per
	I	II	III	IV	V	$C_6H_4\begin{cases} NH-OC-C_{21}-H_{41} \\ NH-OC-C_{21}-H_{41} \end{cases}$
C	79.99	—	—	—	—	80.21
H	11.94	—	—	—	—	11.76
N	—	3.63	3.78	—	—	3.74
Nj	—	—	—	64.66	62.35	67.91

Riassumo nel seguente quadro tutte le ammidi e diammidi ottenute nel presente lavoro coi loro punti di fusione e di ebollizione a 10 mm. di pressione.

Radicali acidi	Anilidi		P-metil-anilidi		M-dimetil-anilidi		P-ossi-anilidi		P-metossi-anilidi		P-etossi-anilidi		α-naftil-ammidi		β-naftil-ammidi		P-fenilen-diammidi	
	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.	P.F.	P.E.
Miristo-	81°,5	113°,0	84°,0	121°,5	93°,0	127°,5	113°,0	206°,0	101°,5	215°,5	108°,0	228°,5	110°,0	162°,5	108°,0	179°,0	162°,5	186°,5
Palmito-	88 ,5	132 ,5	93 ,5	140 ,0	97 ,0	148 ,0	131 ,0	225 ,5	108 ,0	238 ,0	109 ,0	250 ,0	112 ,0	182 ,0	109 ,0	198 ,5	181 ,5	208 ,0
Stearo-	88 ,0	153 ,5	95 ,5	161 ,5	102 ,0	159 ,5	132 ,0	239 ,5	101 ,0	259 ,0	110 ,0	269 ,0	110 ,8	205 ,0	109 ,0	220 ,5	179 ,5	229 ,5
Araco-	91 ,5	172 ,0	96 ,0	189 ,5	99 ,0	181 ,5	115 ,0	259 ,0	106 ,0	281 ,5	111 ,0	290 ,0	99 ,0	221 ,5	112 ,0	239 ,0	139 ,8	250 ,0
Oleo-	41 ,0	143 ,5	42 ,5	156 ,5	59 ,5	167 ,5	80 ,0	251 ,5	67 ,0	262 ,0	72 ,0	265 ,5	60 ,0	199 ,5	169 ,2	215 ,5	158 ,7	224 ,5
Eruco-	55 ,0	181 ,5	57 ,5	192 ,5	68 ,5	190 ,0	114 ,0	282 ,0	85 ,0	287 ,0	87 ,0	288 ,0	73 ,0	230 ,0	87 ,0	247 ,5	151 ,0	263 ,0
Linolen-	liq.	—	liq.	—	liq.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Il p. e. è quello a 10 mm. di pressione.

Da quanto è stato esposto si può dunque, pervenire alla seguente

CONCLUSIONE.

Premesso che le basi aromatiche per riscaldamento in tubo chiuso a 230° saponificano i grassi, e che, pur essendo parziale tale saponificazione, nei prodotti di saponificazione i costituenti acidi del grasso sono tutti integralmente rappresentati ed in quelle proporzioni nelle quali si trovano nel grasso originario, si potrà utilizzare la saponificazione ammidica per la identificazione dei costituenti acidi delle varie specie grasse, e forse anche per la determinazione di qualcuno di essi, operando una distillazione frazionata nel vuoto dei vari miscugli di ammidi provenienti dalla saponificazione del grasso, previa relativa purificazione di essi.

Napoli. — Istituto Chimico della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sulle curve di raffreddamento dei miscugli ternari e quaternari.

Nota di N. PARRAVANO e C. MAZZETTI.

(Giunta l'8 gennaio 1916).

Chi ha pratica della determinazione di curve di raffreddamento di miscugli sa bene come esse presentino spesso tutt'altro che nette quelle discontinuità che ne sono le caratteristiche salienti e che si utilizzano per risalire ai diagrammi di stato.

Sono varie e di varia natura le cause che possono influire a rendere poco netti i gomiti: il calore di solidificazione della sostanza che si separa allo stato solido, se piccolo; i centri di cristallizzazione, se pochi; la velocità di cristallizzazione, se piccola; la cattiva conducibilità termica del bagno (1); lo scambio di calore tra bagno e apparecchio termometrico ostacolato dagli involucri di cui bisogna rivestire questo per proteggerlo dall'azione distruttrice del bagno (2); il non compiersi della solidificazione — nel caso di soluzioni solide — attraverso a successivi stati d'equilibrio (3), ed altre ancora.

Ma di una causa, che può avere notevole influenza, non è stato finora tenuto tutto il debito conto, e cioè della forma che ha il diagramma di fusione della serie a cui un miscuglio appartiene e della posizione del miscuglio in essa serie.

Riferimenti a questa causa si trovano indicati qua e là da vari autori. L'inizio della solidificazione è di solito ben marcato, ma può diventarlo poco se la curva o superficie di fusione ha un andamento molto scosceso, e invece la fine, che comunemente si ricava solo con una certa approssimazione, può diventare molto netta se, in corrispondenza delle temperature più basse alle quali il miscuglio perviene non ancora del tutto solidificato, la curva o superficie di fusione diventa pianeggiante (4).

(1) N. Parravano e P. de Cesaris, Gazz. Chim. it. *42*, II, 5 e 193 (1912).
(2) N. Parravano, id. id. *42*, II, 370 (1912).
(3) Tammann, Z. anorg. Ch. *47*, 301.
(4) Sahmen, Zeit. anorg. Ch. *57*, 24 (1908); De Cesaris, Gazz. Chim., *44*, I, 32 (1914).

Recentemente però Hanemann [1] ha mostrato come nel caso di miscugli binari si possa in maniera generale stabilire l'influenza che la forma del diagramma e la posizione del miscuglio nello stesso hanno sulla forma che assumono le curve di raffreddamento.

In quel che segue è indicato in che modo si possa stabilire la forma che è da aspettarsi per le curve di raffreddamento di miscugli ternari e quaternari quando sia noto il diagramma di stato. Si vedrà che essa alle volte è tale che le deduzioni che di solito si traggono dalle discontinuità osservate sulle curve di raffreddamento sono inesatte.

Ammettiamo eliminate tutte le cause che, come sopra abbiamo indicato, possono portare a risultati non esatti, e supponiamo le discontinuità sulle curve di raffreddamento senz'altro proporzionali agli sviluppi di calore dovuti al processo di solidificazione.

Le discontinuità saranno tanto maggiori quanto maggiori saranno gli sviluppi di calore, e quindi quanto maggiori le quantità di solido che si separano in un dato intervallo di temperatura. E allora, se, dato un miscuglio di determinata composizione, si trova modo di stabilire le quantità di liquido che in successivi intervalli uguali di temperatura passano allo stato solido, si potrà costruire graficamente la curva di raffreddamento del miscuglio (o, più esattamente, una simile) riportando sull'ordinata intervalli uguali di temperatura e sull'ascissa i tempi impiegati dal sistema a percorrere i detti intervalli, o, ciò che è lo stesso, le quantità di calore che il sistema raffreddantesi cede negli stessi intervalli.

Nel caso di miscuglio binari, quando si conosca il diagramma di stato, si può stabilire subito il rapporto $\frac{\text{liquido}}{\text{solido}}$ in un miscuglio di data composizione in uno stadio qualunque della solidificazione e trovare segmenti proporzionali alle quantità di liquido che vanno successivamente solidificando; nei miscugli ternari e quaternari il processo è un po' più complicato, ma lo scopo si può raggiungere egualmente.

Supponiamo dapprima di avere a che fare con un sistema ternario in cui i componenti A, B, C siano praticamente del tutto insolubili fra loro allo stato solido (fig. 1).

[1] Zeit. anorg. Ch., *90*, 67 (1914).

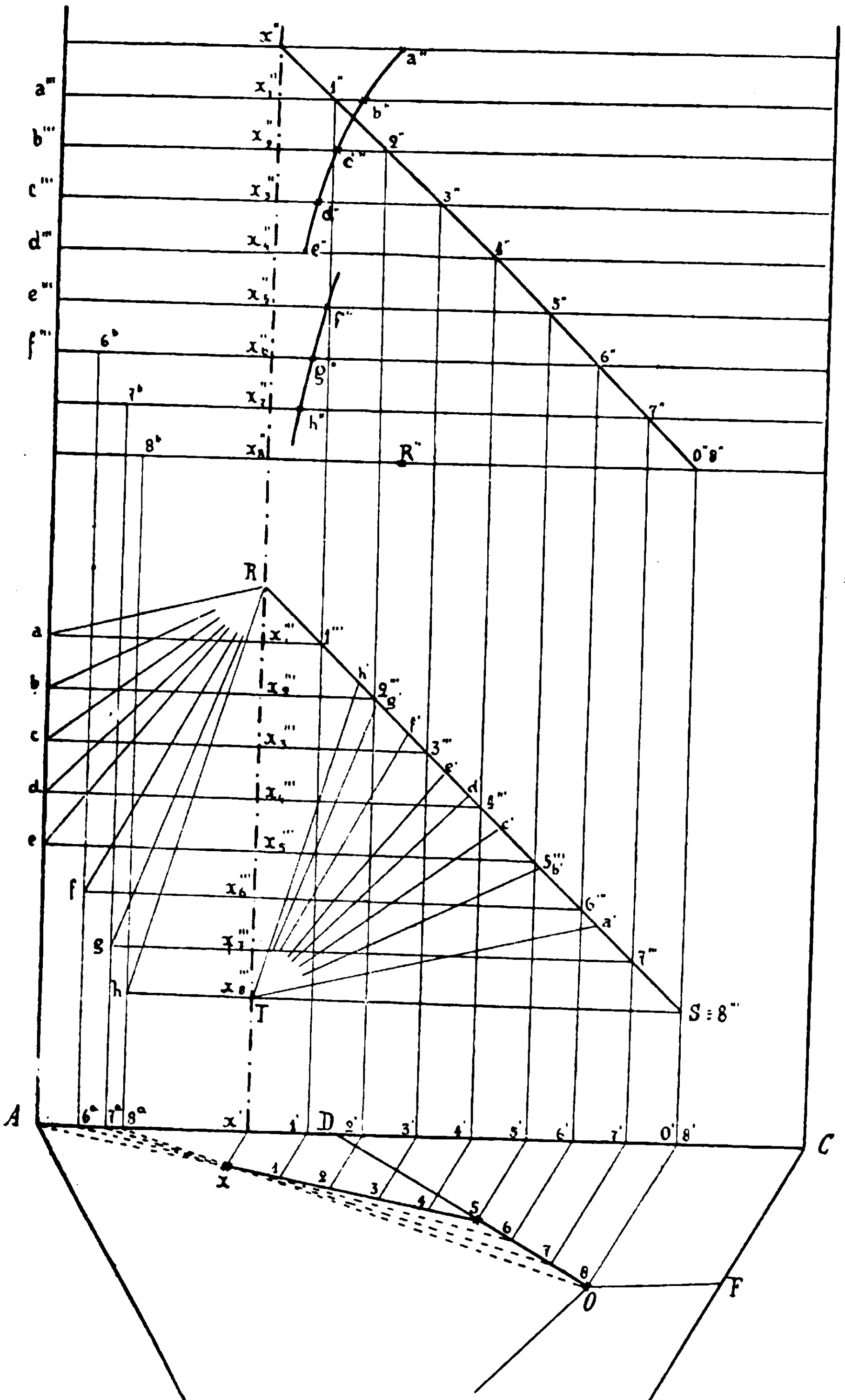



Fig. 1.

Sia x12... 8 il cammino di solidificazione di un miscuglio ternario x, e i tratti x-1, 1-2... 7-8 corrispondano a intervalli eguali di temperatura.

Se si prolunga 5 x fino al vertice **A**, il segmento compreso tra detto vertice e un punto qualunque del cammino x 5 viene diviso da x in parti che stanno fra loro come le quantità di liquido e di solido presenti nel miscuglio alla temperatura considerata. Questo rapporto, per il punto 3, sarà ad esempio:

$$\frac{\text{liquido}}{\text{solido}} = \frac{xA}{x3}$$

Questo vale finchè dura la separazione primaria, finchè, cioè, il cammino perviene sulla curva di separazione secondaria. Giunto il miscuglio in 5 s'inizia anche la separazione di C, e la composizione complessiva del solido in equilibrio col liquido viene ora ad essere rappresentata da punti della AC. Il rapporto fra quantità di liquido e di solido presenti in ogni istante sarà ora dato dal rapporto fra i segmenti $6^a x$ e x6, cioè $= \frac{6^a x}{x\,6}$.

Iniziatasi la separazione terziaria, il punto rappresentativo del solido complessivo viene a trovarsi nel mezzo del triangolo, ed i segmenti proporzionali alle quantità di liquido vanno ora variando lungo $8^a x$.

Ciò premesso, vediamo come si può costruire una curva di raffreddamento. Occorre, per farlo, conoscere come varia il rapporto $\frac{\text{liquido}}{\text{solido}}$ alle temperature che il miscuglio va successivamente assumendo.

Per stabilire la variazione di detto rapporto possiamo operare nella maniera seguente. Da un punto all'infinito e secondo una direzione arbitraria proiettiamo il cammino di solidificazione su di un lato conveniente del triangolo.

Otterremo così i punti x', 1', 2'... corrispondenti ai punti x, 1, 2... del cammino di solidificazione. Il rapporto $\frac{\text{liquido}}{\text{solido}}$ potremo ora esprimerlo in due modi diversi, e cioè per esempio:

$$\text{in } 5, \ \frac{\text{liquido}}{\text{solido}} = \frac{xA}{x5} = \frac{x'A}{x'5'},$$

$$\text{in } 7, \ \frac{\text{liquido}}{\text{solido}} = \frac{7^a x}{x7} = \frac{7^a x'}{x'7'}.$$

Da tutti i punti x'..... 8' sulla AC, così determinati, innalziamo le perpendicolari: queste saranno tutte nello stesso piano, che supponiamo sia quello in cui nel diagramma nello spazio è rappresentato il sistema binario AC. Le intersezioni dei piani isotermi del diagramma nello spazio con questa faccia sono rette parallele. Consideriamo i punti d'incontro delle perpendicolari con le traccie dei piani isotermi sul piano che contiene le perpendicolari da x'..... 8': essi sono i punti x'', 1'',..... 8'', 6^b, 7^b, 8^b.

I rapporti $\frac{xA}{x1}$, $\frac{xA}{x2}$, ... $\frac{x6^a}{x6}$ ..... $\frac{x8^a}{x8}$ sono eguali, come si vede facilmente, ai rapporti $\frac{x_1''a'''}{x_1''1''}$, $\frac{x_2''b'''}{x_2''2''}$, ... $\frac{x_6''6^b}{x_6''6''}$ ..... $\frac{x_8''8^b}{x_8''8''}$.

Ora da un punto qualunque R della x' x'' (perpendicolare innalzata sulla proiezione di x) tiriamo, con una conveniente inclinazione, una retta RS che tagli il fascio delle perpendicolari innalzate per i punti da x' a 8', e per un punto T della stessa perpendicolare tiriamo una retta parallela ad AC fino all'incontro della trasversale RS. Ciò fatto, per i punti 1''', 2''', 3'''..... d'incontro della trasversale RS con le perpendicolari 1'1'', 2'2'', 3'3''..... tiriamo le rette 1'''a, 2'''b,..... 6'''f,.... 8'''h.

I rapporti

$$\frac{x_1'''a}{x_1'''1'''}, \ \frac{x_2'''b}{x_2'''2'''} \ ..... \ \frac{x_6'''f}{x_6'''6'''} \ ....$$

sono evidentemente eguali ai corrispondenti rapporti:

$$\frac{x_1''a'''}{x_1''1''}, \ \frac{x_2''6'''}{x_2''2''} \ ..... \ \frac{x_6''6^b}{x_6''6''} \ ....$$

Dal punto R tiriamo le congiungenti Ra, Rb... Rh, e per il punto T le parallele a queste congiungenti fino all'incontro con la RS. Otterremo così sulla RS i segmenti Sa', a'b', b'c'...., i quali, come si può dedurre agevolmente da rapporti di similitudine, sono proporzionali alle quantità di liquido che solidificano lungo i successivi tratti del cammino di solidificazione, x-1, 1-2, 2-3.....

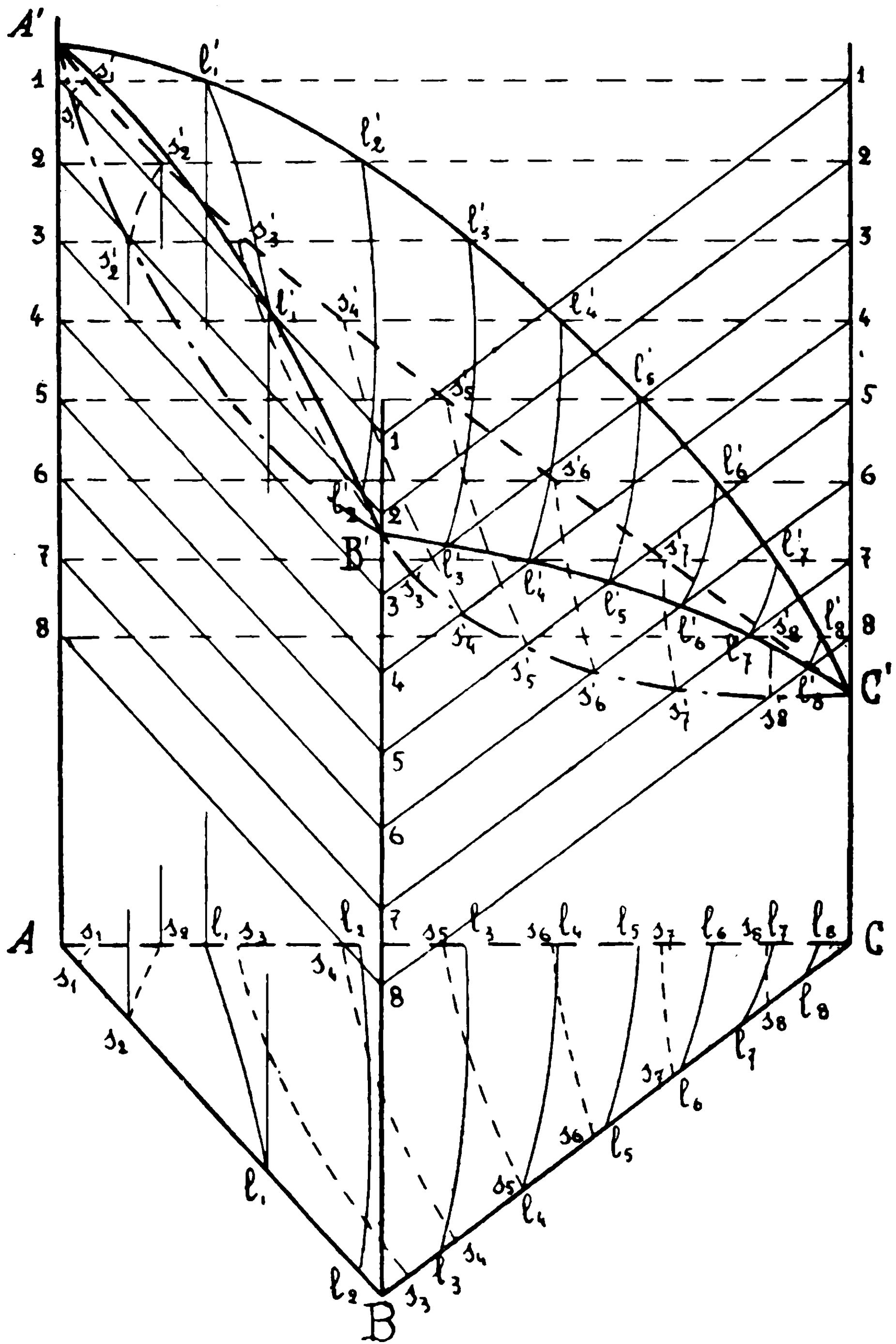



Fig. 2.

Se perciò riportiamo questi segmenti sopra le isoterme corrispondenti ai punti x, 1, 2....., siccome lo sviluppo di calore è proporzionale alla quantità di liquido che solidifica, riunendo i punti così determinati, si ha una curva simile alla curva di raffreddamento del miscuglio x. La a″b″c″d″e″ così costruita rappresenta perciò un tratto di questa curva simile a quella di raffreddamento durante la separazione primaria, e la f″g″h″ un tratto della stessa durante la separazione secondaria.

Giunto il liquido in 8 si inizia la separazione di A + B + C che si compie a temperatura costante. Il rapporto tra liquido e solido è ora $= \frac{8^a x}{x8} = \frac{Rh'}{h'8'''}$.

Lo sviluppo di calore a questa temperatura sarà perciò proporzionale alla lunghezza del segmento Rh′: se riportiamo questa lunghezza sull'isoterma corrispondente, avremo un segmento orizzontale $x_8''R''$ proporzionale all'effetto termico corrispondente alla separazione terziaria.

Supponiamo ora d'avere a che fare con un sistema ternario con miscibilità completa allo stato solido. Ammettiamo che A abbia il punto di fusione più elevato e C quello più basso. Le isoterme decorrano nella maniera indicata nella fig. 2, dove sono disegnati una serie di piani isotermi corrispondenti a intervalli eguali di temperatura, e le intersezioni di essi piani isotermi con le superficie di liquido e di solido del nostro diagramma. Queste intersezioni sono poiettate sul triangolo base.

Vediamo come si può costruire la curva di raffreddamento dei miscugli appartenenti a un sistema con diagramma quale è indicato nella figura. La costruzione è fatta in fig. 3.

Prendiamo a considerare dapprima un miscuglio x nelle vicinanze di A. Il cammino di solidificazione di questo miscuglio — data la forma della superficie di liquido — possiamo tracciarlo ricordando che nel liquido che va successivamente variando di composizione deve crescere la quantità dei componenti con punto di fusione più basso. Sia xll detto cammino. Se s è la composizione del primo solido che si separa, sarà $sl_a x$ la curva lungo la quale andrà variando la composizione del solido durante il raffreddamento.

A'
s'
x''
s'
y''
C'
a''
b''
h''
i''
1''a
x₁
c''
1''
l''
d''
m''
e''
n''
f''
o''
g''
p''
x'''
l'
y'''
R
1'''
x₁
U
V
Z
T
S
A
1a
x'
1'
y'
C
s
l
1a
x
1
s
y
l

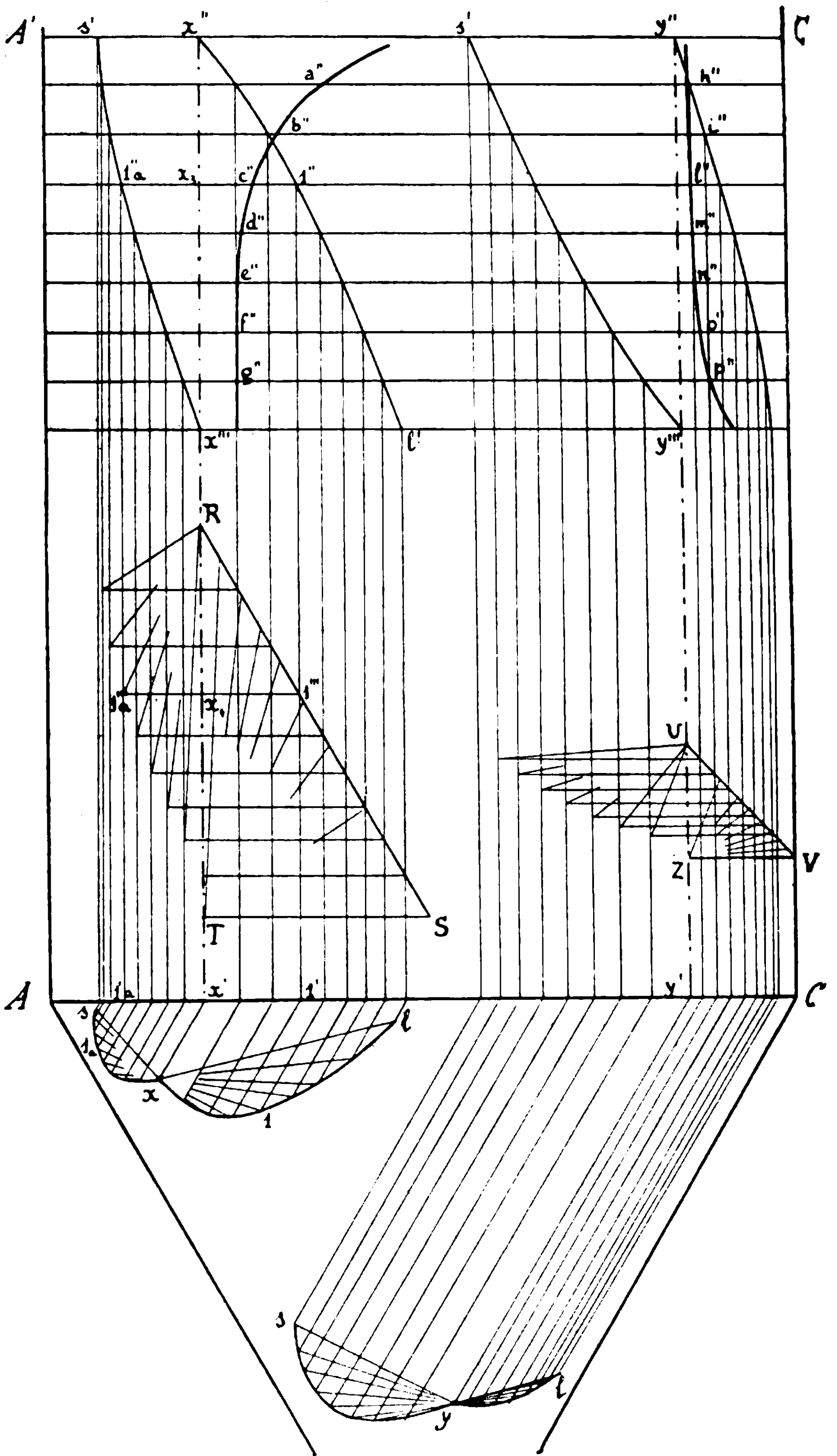



FIG. 3.

Con lo stesso procedimento seguito prima, proiettiamo sul lato AC, secondo una conveniente direzione, una serie di punti coniugati di solido e di liquido, corrispondenti a intervalli eguali di temperatura. Innalziamo da questi punti le perpendicolari fino all'incontro

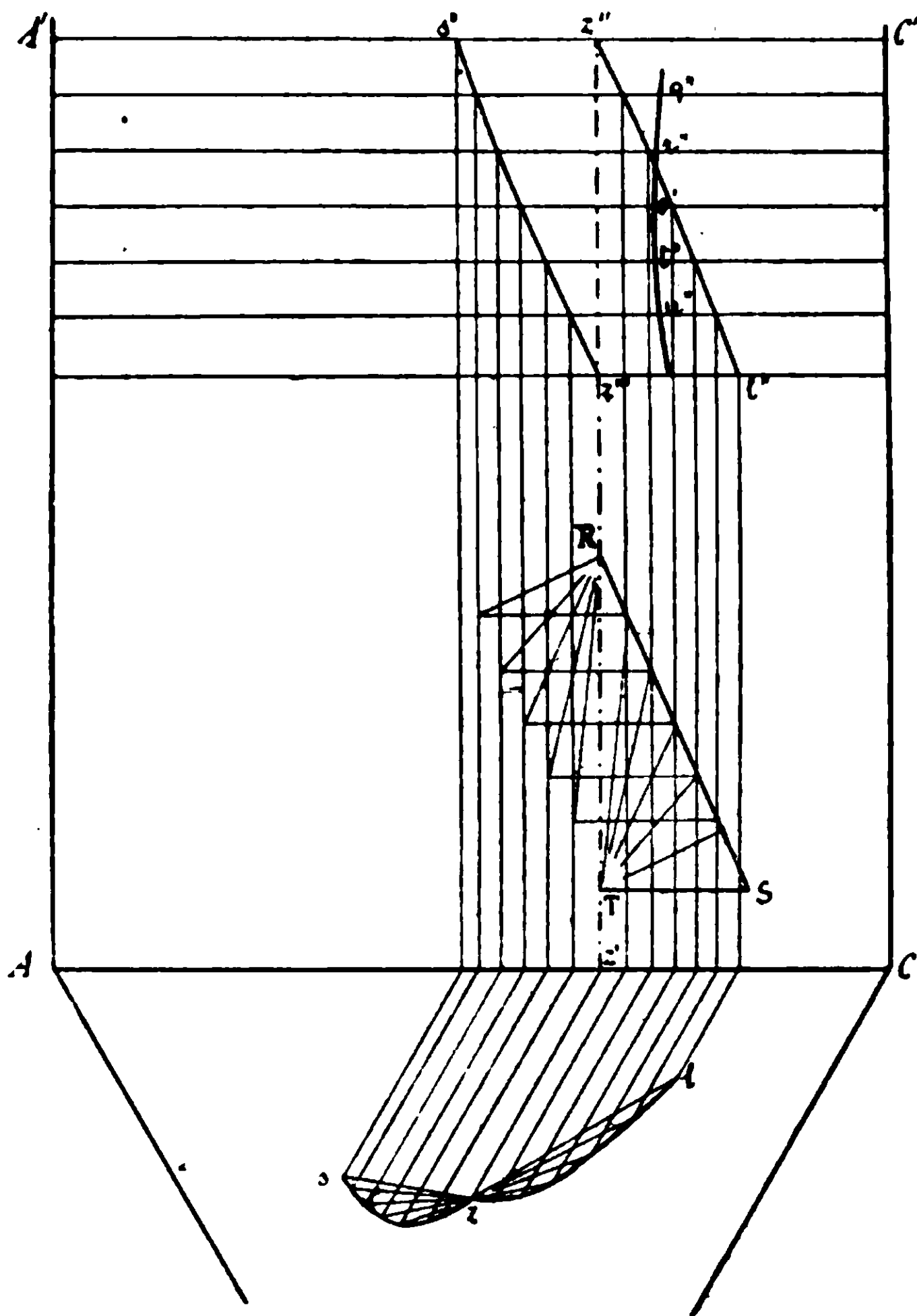
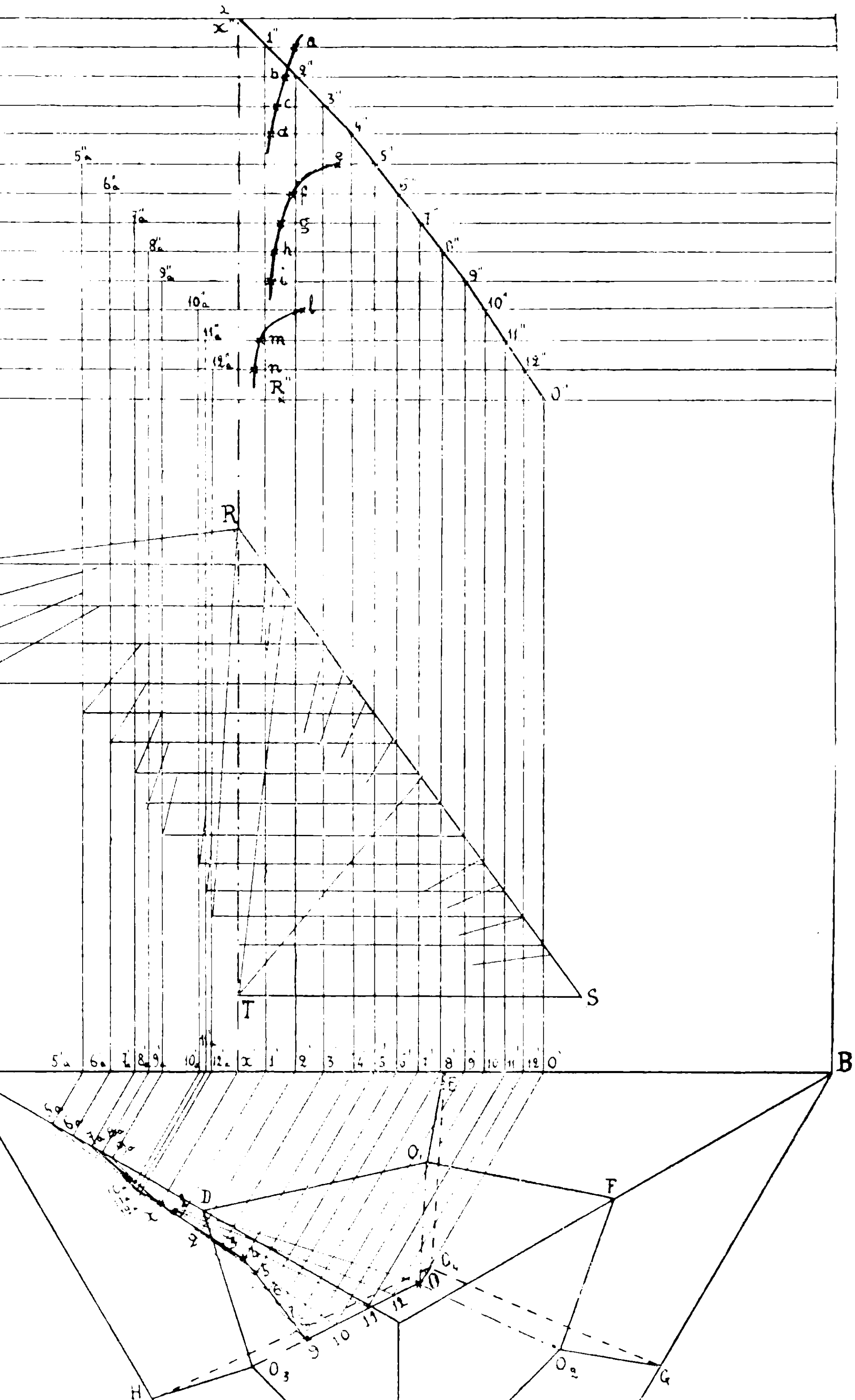



FIG. 4.

con i piani isotermi. Congiungendo questi punti d'incontro avremo ora due curve s'x''' e x''l' che sono le proiezioni rispettivamente dei cammini di solido e di liquido sul piano AA'CC'.

Quando x è arrivato in 1, il rapporto

$$\frac{\text{liquido}}{\text{solido}} = \frac{x l_a}{x 1} = \frac{x' l_a'}{x' 1'} = \frac{x_3 l_a''}{x_3 1''}.$$

R
S
T
B
D
F
G
H

Perciò la $x'x''$ divide i segmenti compresi tra le due proiezioni in parti che, alle temperature corrispondenti, sono nello stesso rapporto delle quantità di liquido e di solido.

Con questi segmenti si può quindi ripetere la costruzione fatta prima ed avere per il nostro miscuglio la curva $a''b''c''d''e''f''g''$, simile alla curva di raffreddamento di esso.

Ripetendo la costruzione per un miscuglio y nelle vicinanze di B si ha invece una curva $h''i''l''m''n''o''p''$.

E per un miscuglio z nel mezzo del diagramma triangolare la curva $q''r''s''t''u''$ (fig. 4).

Come si vede, nel caso del miscuglio x la curva di raffreddamento presenterà ben marcato il gomito all'inizio ma non alla fine della solidificazione; nel caso del miscuglio y il gomito alla fine ma non quello al principio della solidificazione, e infine nel caso d'un miscuglio z saranno poco netti entrambi i gomiti in corrispondenza dell'inizio e della fine della solidificazione.

Considerazioni analoghe si possono applicare ai miscugli quaternari. Nella figura 5 è riportata la stessa costruzione eseguita per la curva di raffreddamento d'un miscuglio quaternario appartenente ad un sistema senza miscibilità allo stato solido. Il cammino del miscuglio x è stato ricavato da una proiezione di Monge di cui è riprodotta nella figura solo la pianta.

Se fosse dato il cammino di solidificazione di miscugli appartenenti a sistemi quaternari con solubilità parziale o totale allo stato solido, con criteri perfettamente simili si potrebbero costruire graficamente curve simili alle relative curve di raffreddamento, e si troverebbero risultati analoghi a quelli ottenuti per i sistemi ternari.

Come conclusione resta perciò provato che, anche per i miscugli ternari e quaternari, indipendentemente da qualunque altra causa, la forma dei diagrammi di fusione e la posizione dei miscugli in essi sono spesso tali che le curve di raffreddamento non sempre possono presentare le discontinuità di cui si ha bisogno per stabilire i diagrammi di stato. E di ciò occorre tenere il debito conto nell'interpretare i risultati sperimentali.

Firenze. Laboratorio di Chimica Inorganica del R. Istituto di Studi Superiori.

Il calore di formazione del solfuro di ferro.

Nota di N. PARRAVANO e P. DE CESARIS.

(Giunta il 15 gennaio 1917).

Come è noto, se in un miscuglio di zolfo e ferro si inizia in qualche punto la reazione, questa si propaga a tutta la massa. Si può perciò misurare il calore di formazione di FeS facendo compiere la reazione in un apparecchio calorimetrico, ad es. in una bomba calorimetrica, purchè si tròvi modo d'iniziare la reazione nell'interno di essa.

Si può adoperare a questo scopo un miscuglio di polvere di alluminio e clorato di potassio (¹) e incendiarlo con una miccia di nitrocotone. E le prime prove le abbiamo fatte comprimendo il miscuglio in pasticche, introducendo queste in un crogiuolo di quarzo assieme con una quantità pesata di $Al+KClO_3$ e provocando la reazione con una miccia di nitrocotone a cui si dava fuoco a mezzo di un'ansa di filo di platino arroventata con la corrente.

Ma questo modo di operare presenta sopratutto due inconvenienti: 1°) spesso non tutta la massa del miscuglio $Al + KClO_3$ reagisce; la reazione è tanto violenta che porzioni di esso vengono proiettate fuori del crogiuolo, e si ritrovano alla fine dell'esperienza sulla parete interna della bomba; 2°) la quantità di miscuglio $Al + KClO_3$ necessaria per iniziare la reazione è sempre tale che la correzione che ne deriva è, almeno nel caso presente, troppo rilevante rispetto alla quantità di calore da misurare.

Si è pensato allora d'iniziare la reazione direttamente con un filo metallico reso incandescente con la corrente; questa può essere misurata con precisione, e del calore ad essa equivalente si può così tenere esatto conto per ricavare dallo sviluppo di calore osservato quello dovuto alla reazione.

Naturalmente la prima idea fu di adoperare filo di ferro come materiale resistente, ma con esso l'esperienza non sempre riesce: qualche volta la reazione s'inizia subito; alle volte però solo dopo un tempo notevole, il che fa crescere troppo la correzione per il calore introdotto elettricamente nell'apparecchio; ed alle volte infine —

(¹) Wologdine e Pienkiewitch, C. R., *158*, 498 (1914).

anzi il più delle volte — il filo di terro fonde prima che la reazione s sia inziata.

Si fece allora ricorso ad un filo di platino, eseguendo in definitiva le esperienze a questo modo.

Il miscuglio di ferro e zolfo, nel rapporto Fe : S, veniva messo in un crogiuolo di quarzo, e nel miscuglio s'introduceva un'ansa di filo di platino per la quale si poteva far passare una corrente d'intensità conveniente. In genere la differenza di potenziale ai capi dell'ansa era di 1,5-2 volts e l'intensità della corrente di circa 8 ampères. La reazione s'iniziava in media dopo 10-15″. Con un voltmemetro, un amperometro ed un contasecondi di precisione, leggendo le indicazioni degli apparecchi ogni 3″, si avevano tutti gli elementi per calcolare il calore consumato per iniziare la reazione.

Questa veniva fatta compiere in atmosfera d'azoto alla pressione ordinaria.

Il platino del filo non prende parte in misura apprezzabile alla reazione. Il filo pesava gr. 0,2055 e alla fine delle esperienze il suo peso era ancora di gr. 0,2050.

Finita l'esperienza calorimetrica, si determinava la quantità di solfuro formatosi scomponendo con acido cloridrico il prodotto della reazione, raccogliendo su NaOH l'idrogeno solforato, ossidando il liquido alcalino con Br e precipitando infine lo zolfo allo stato di $BaSO_4$.

Il ferro è stato preparato partendo da allume ferrico puro — pro analisi — di Merck ; dall'allume si è preparato l'idrato, il quale è stato accuratamente lavato e poi seccato. Il prodotto ottenuto è stato sottoposto a riduzione in corrente d'idrogeno in una canna di porcellana scaldata elettricamente. L'idrogeno necessario era prodotto per elettrolisi d'una soluzione di KOH, e veniva privato anche delle tracce d'ossigeno che poteva contenere facendolo passare sull'amianto palladiato contenuto in una branca d'un tubo di Péligot scaldata leggermente a 200°-300° con una spirale di nichel.

Compiuta la riduzione si faceva il vuoto nella canna e si prolungava il riscaldamento ancora per 2-3 ore.

Molto interesse ha avuto per noi la temperatura a cui la riduzione veniva eseguita. Infatti, perchè la reazione fra Fe e S si compia rapidamente, è necessario che i due elementi siano in poi-

vere il più che possibile sottile per farne un miscuglio molto intimo. Per avere Fe molto suddiviso, oltre a triturare l'ossido molto finemente, occorre far compiere la riduzione alla temperatura più bassa possibile, perchè, se questa si eleva, le particelle di ferro si agglomerano e si ha così una polvere grossolana che reagisce con difficoltà con lo zolfo. D'altra parte però, se la riduzione dell'ossido si fa a temperatura bassa, il prodotto che s'ottiene è piroforico. Occorre perciò che la temperatura di riduzione non sia nè troppo alta, per non avere un prodotto che reagisca stentatamente o incompletamente, nè troppo bassa per non avere un prodotto che reagisca troppo facilmente e che sia perciò di maneggio difficile.

Noi abbiamo ridotto l'ossido mantenendo la temperatura intorno ai 700°: abbiamo ottenuto così un prodotto che ha dato all'analisi (titolando con $KMnO_4$) 100,01 % di Fe, e che si prestava molto bene alle nostre esperienze.

Lo zolfo è stato cristallizzato 3 volte dal solfuro di carbonio.

L'equivalente in acqua dell'apparecchio era = 430 [1].

Nella tabella che segue sono riassunti i risultati delle esperienze.

	Innalz. osserv.	Correzione	Innalz. corretto	Calore misur.	Cal. introdotto elettricam.
1	1,261	+ 0,013	1,274	3095	56
2	1,412	+ 0,026	1,438	3494	54
3	3,353	+ 0,057	1,410	3426	56
4	1,333	+ 0,060	1,393	3385	72
5	1,560	+ 0,056	1,616	3927	57
6	1,659	— 0,061	1,598	3883	33

	Calore dovuto alla reazio.	FeS formatosi gr.	Rendimento	Q. per 1 gr.	Q. per 1 mol.
1	3039	11,57	96,97 %	262,6	23093
2	3440	13,32	95,83 »	258,2	22706
3	3370	12,67	94.55 »	266,0	23392
4	3313	12,48	95,72 »	265,4	23340
5	3870	14,71	92,00 »	263,0	23137
6	3850	14 87	93,34 »	258,9	22768

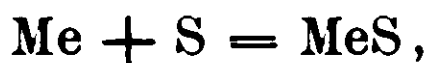
[1] Ci siamo serviti di una bomba di Berthelot messa cortesemente a nostra disposizione dai Prof. Paternò al quale ci è gradito dovere porgere anche qui i nostri più vivi ringraziamenti.

Come media si ha: per 1 gr. 262,4 cal., e per 1 grammimolecola 23070.

Per il solfuro precipitato, Berthelot aveva trovato 24000 e Thomsen 23780 cal. [1]. I due valori, 23070 e 24000 (o 23780) non differiscono perciò di molto, diversamente da quanto succede, ad es., per il solfuro di manganese, per il quale Berthelot e Thomsen avevano ottenuto rispettivamente 44390 e 45600 cal. [2] per il composto precipitato, mentre invece Wologdine e Pienkiewitsch [3] hanno trovato 62901 cal. per il composto secco.

Il calore di formazione può servire per il calcolo delle tensioni di dissociazione a mezzo della formula approssimata del Nernst.

E' noto quanto sia interessante la conoscenza delle tensioni di scomposizione. Se si conosce la pressione d'equilibrio delle reazioni

$$Me + S = MeS,$$

si è in grado di prevedere, facendo reagire un solfuro con un metallo, se lo zolfo va o no a fissarsi sul nuovo metallo mettendo in libertà l'altro con cui era combinato. Infatti una reazione:

$$MeS + Me' = Me'S + Me$$

procede completamente da sinistra a destra se la tensione di dissosociazione di Me'S è minore di quella di MeS, e da destra a sinistra in caso contrario [4]: lo zolfo cioè si sposta da un metallo all'altro in quanto passa da una tensione maggiore ad una minore. Il fenomeno è perfettamente analogo a quello che si verifica nei vapori per il principio noto col nome della parete fredda: come i vapori in un ambiente non uniformemente riscaldato assumono la tensione corrispondente alla temperatura più bassa, così lo zolfo, in presenza

[1] Landolt-Börnstein Tabellen, IV ed., 867.
[2] Landolt, Tabellen, 866.
[3] Loc. cit.
[4] Questo vale, naturalmente, solo se le varie sostanze che figurano nell'equazione di reazione possono coesistere come fasi indipendenti; se così non è, ma esse possono mescolarsi, allora la reazione procede fino ad uno stato d'equilibrio.

di due metalli i cui solfuri hanno tensioni di dissociazione diverse, assume la tensione più bassa compatibile con il sistema in reazione.

Se quindi si conoscessero le tensioni di scomposizione dei solfuri, si potrebbero ordinare i metalli in una serie secondo le tensioni decrescenti di questi, e ciascun metallo sarebbe allora capace di scacciare dai rispettivi composti solforati tutti gli altri che lo precedono nella serie ; ma difficoltà di varia specie si oppongono sia a determinazioni dirette che a deduzioni indirette, per le quali mancano i dati necessari al calcolo.

Valori con un significato almeno orientativo si possono tuttavia ricavare applicando, come si è detto, l'espressione approssimata del Nernst, quando si conoscano i calori di formazione. Per costante chimica dello zolfo, se ci si limita a considerare temperature piuttosto elevate quando la molecola dello zolfo è sicuramente biatomica (¹), si può assumere il valore 3 (²).

Ora che conosciamo i calori di formazione di FeS e MnS possiamo perciò fare il calcolo per questi due solfuri. Quanto al valore di Q per FeS, pur trascurandone la variazione con la temperatura, occorrerebbe tener conto che FeS, come hanno trovato Loebe e Becker (³), subisce una trasformazione polimorfa a 298°.

Però il calore di trasformazione delle due forme deve essere certamente piccolo (⁴); si può essere quindi certi che non si accresce di molto l'imprecisione dei risultati, servendosi del valore di Q da noi determinato per il calcolo delle p a temperature superiori a 298°.

(¹) Stafford, Zeit. Phys. Ch. *77*, 16 (1911).

(²) Preuner e Schupp, Zeit. Phys. Ch., *68*, 165 (1910); Jellinek, Physikalische Chemie der Gasreactionen, Leipzig, 1913, p. 677.

Pollitzer (Berechnung chemischer Affinitäten, Ahrens Sammlung, *17*, 97) dà ad essa il valore 2,8, e Nernst (Applications of Thermodinamics to Chemistry, London, 1907, p. 91) l'altro 2.9.

(³) Zeit. anorg. Ch., *77*, 310 (1912).

(⁴) Questo è provato : 1°) dal fatto che la trasformazione era sfuggita a Treitscke e Tammann [Zeit. anorg. Ch., *49*, 320 (1906)] e a Friedrich [Metallurgie, *7*, 257 (1910)], e che Loebe e Becker han potuto osservarla solo adoperando un dispositivo sperimentale molto sensibile; 2°) dalle curve di raffreddamento riportate da L. e B., le quali presentano solo un debole effetto termico in corrispondenza della trasformazione.

Applicando perciò la relazione

$$\lg p = -\frac{Q}{4{,}571\,T} + 1{,}75\,\lg T + 3$$

si hanno per FeS i valori seguenti:

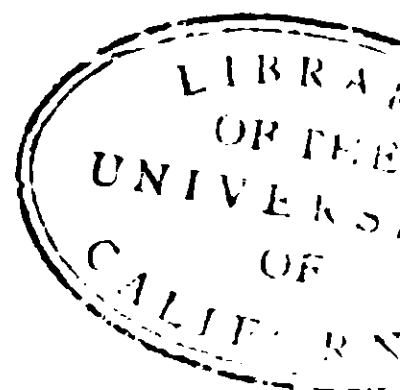
t	p (in atmosfere)
800	$7{,}9 \times 10^{-2}$
900	$5{,}8 \times 10^{-1}$
1000	3,2
1100	13,8

MnS non si sa se subisce trasformazioni col crescere della temperatura. Servendosi perciò senz'altro del valore di Q trovato da W. e P. si trova:

t	p (in atmosfere)
800	$4{,}5 \times 10^{-18}$
900	$8{,}3 \times 10^{-16}$
1000	$6{,}6 \times 10^{-14}$
1100	$2{,}8 \times 10^{-12}$

Come si vede, le p di MnS sono molto più basse di quelle di FeS alle stesse temperature, ed infatti è noto che il manganese desolfora il ferro [1],

Firenze — Laboratorio di Chimica Inorganica del R. Istituto di Studi Superiori.

(1) Vedi Schenck, Physikalische Chemie der Metalle, Halle, 1909, p. 167.

Autossidazioni alla luce nella serie dei terpeni.

Nota II di E. SERNAGIOTTO.

Giunta il 16 gennaio 1917.

Autossidazione del pulegone.

Vennero esposti alla luce, dal giugno all'ottobre, 50 gr. di pulegone, divisi in 10 palloni della capacità di 5 litri, pieni di ossigeno e contenenti ciascuno 100 cm.^{3} di acqua. All'apertura si notò una forte aspirazione; il contenuto era diventato acido e il chetone in parte resinificato.

La parte liquida di tutto il prodotto diede, per distillazione con vapore d'acqua, prolungata fino a reazione neutra del distillato, una parte volatile fortemente acida, di odore terpenico ed un residuo acquoso, pure acido, oltre ad una certa quantità di pece.

Parte volatile. — Come per il citronellale, questa venne neutralizzata con carbonato sodico, indi distillata nuovamente in corrente di vapore; nella parte volatile, oltre ad *acetone*, che fu identificato in forma del p. bromofenilidrazone, fondente a 94°, passa una piccola quantità di olio, riconosciuto per pulegone inalterato a mezzo del semicarbazone caratteristico che fonde a 174° [1].

Nel pallone, allo stato di sale sodico, rimane una notevole quantità di *acido formico.* insieme a traccie di acidi grassi superiori, di cui si potè avvertire l'odore, ma non preparare un sale argentico analizzabile.

Parte fissa. — Il liquido acido, rimasto nel pallone dopo la distillazione del prodotto greggio, separato dalla pece formatasi, venne reso alcalino con carbonato sodico e successivamente estratto con etere. Si ottenne una massa cristallina, solubile in alcool, etere, acido acetico, benzolo, la quale, da quest'ultimo solvente, si presenta in prismi, che fondono 183°,5 ed hanno la composizione $C_{10}H_{14}O_3$.

Analisi:

Sostanza: 3,371 mgr.; CO_2 8,17 mgr.; H_2O 2,31 mgr.
» 3,028 » CO_2 7,33 » H_2O 2,12 »

Calcolato per $C_{10}H_{14}O_3$: C 65,90; H 7.74.
Trovato: C 66,09, 66,02 H 7,66, 7,83.

[1] Baeyer ed Henrich. Berichte 28, pag. 653.

Non è stabile al permanganato a freddo. È il *lattone di un acido chetonico*, poichè mentre è insolubile nei carbonati, si scioglie facilmente negli idrati alcalini; dà un sale argentico insolubile, in fiocchi bianchi, facilmente alterabile e dà un ossima che purificata dall'etere petrolico fonde a 116°.

Analisi:

Sostanza: 4.136 mgr. Azoto, misurato a 20° e 768° mm. cmc. 0,265.

Calcolato per $C_{10}H_{15}NO_3$: N 7,10 Trovato N 7,54

È più stabile del corrispondente acido; infatti, scomponendo il sale potassico con acido solforico, si può estrarre con etere il lattone inalterato, col punto di fusione 183°,5.

Per ossidazione col miscuglio cromico, dà un acido cristallino che purificato dall'acqua fonde a 86°,7 ed è identico all'*acido β-metilglutarico.*

Analisi:

Sostanza: 3,828 mgr.; CO_2 6,90 mgr.; H_2O 2,39 mgr.

Calcolato per $C_6H_{10}O_4$: C 49,31 H 6,90.

Trovato: C 49,16 H 7,01.

Contemporaneamente si forma pure *acetone,* identificato nei prodotti volatili dell'ossidazione, a mezzo del suo p. bromofenilidrazone, che fonde a 94°.

Il liquido alcalino diede poi, per acidificazione, un olio bruno, vischioso, estraibile con etere, che presentava la reazione di Lieben ed in piccola parte precipitava con la fenilidrazina, ma che non accennavc a solidificare.

Neutralizzato con ammoniaca, per aggiunta di solfato di rame, diede un precipitato fioccoso, verde, di sale ramico, poco solubile, da cui, con idrogeno solforato, fu posto in libertà l'acido, il quale, purificato dall'acqua, fonde a 84° e corrisponde all'*acido β-metiladipico.*

Analisi:

Sostanza: 4.575 mgr.; CO_2 11.15 mgr.; H_3O 3,09 mgr.

Calcolato per $C_7H_{12}O_4$: C 52,47 H 7,55.

Trovato: C 52,80 H 7,55.

Dal sale di rame rimasto sciolto nel liquido, scomposto con idrogeno solforato, si ebbe un liquido denso, giallognolo, il quale lentamente si rapprese in piccola parte in cristalli, riconosciuti pure per acido β-metiladipico.

Il residuo oleoso, precipitato frazionatamente con nitrato argentico, dette dei prodotti fioccosi bianchi, insolubili in acqua, alterabili all'ebullizione ed alla luce.

Dalla frazione mediana, presumibilmente più pura, si ebbero numeri corrispondenti al sale argentico di un acido di composizione $C_{10}H_{18}O_5$, di ancora ignota costituzione.

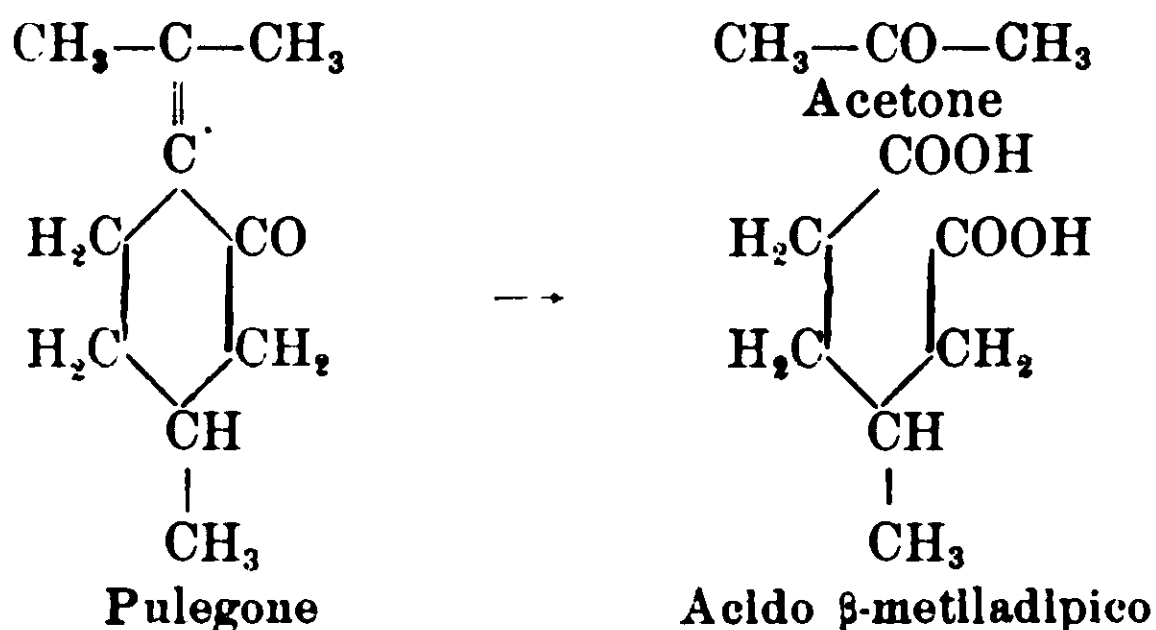
Analisi:

Sostanza 4.442 mgr.; CO_2 4.44 mgr.; H_2O 1.45 mgr.; Ag 2.208 mgr.

Calcolato per $C_{10}H_{16}O_5Ag_2$: C 27,29 H 3,73 Ag 49,96.

Trovato: C 27,26 H 3,65 Hg 49,71.

Nell'autossidazione alla luce, il pulegone si comporta in parte come rispetto al permanganato [1] dando *acetone* ed *acido β-metiladipico.*

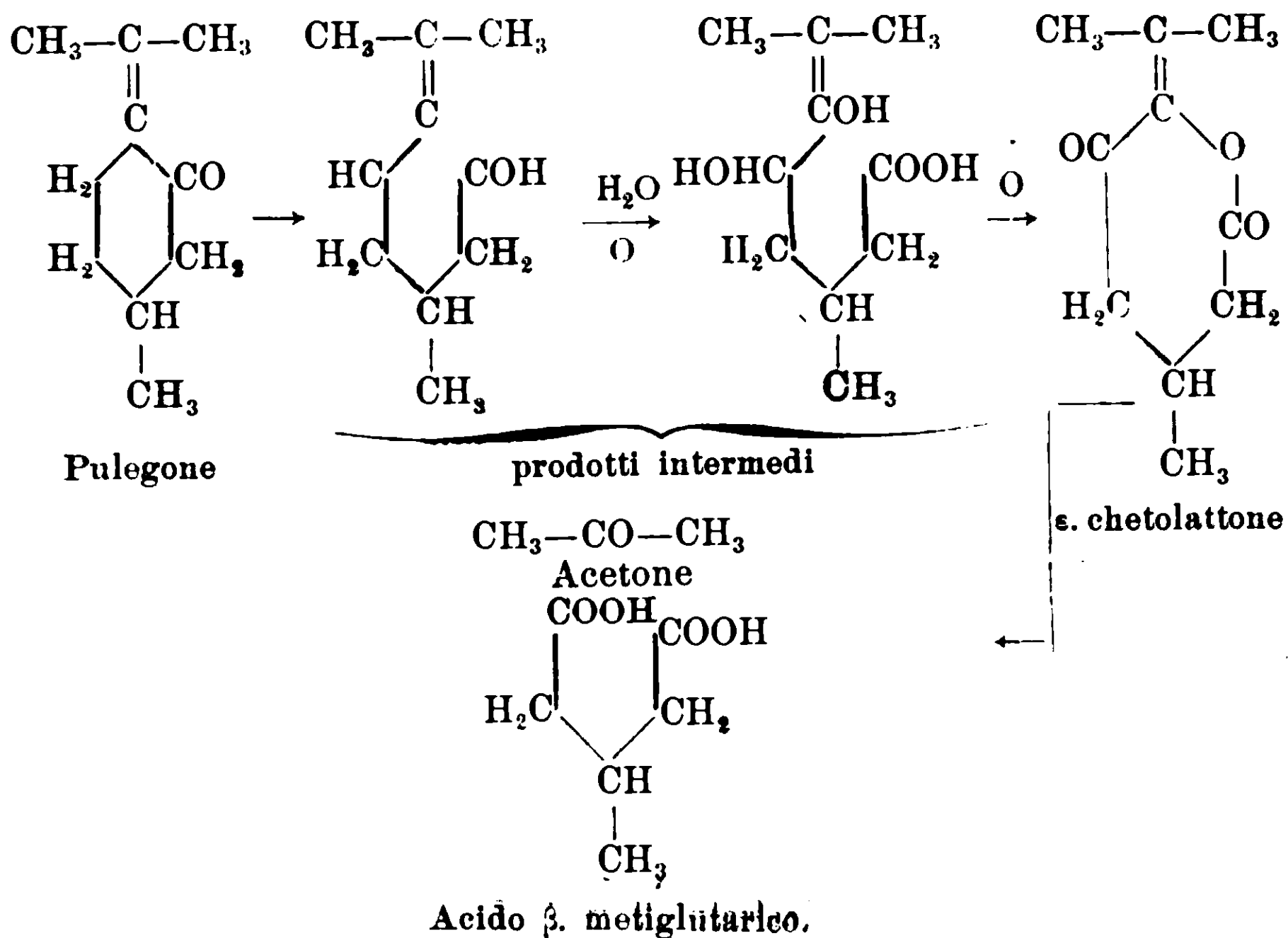
```
CH3—C—CH3                      CH3—CO—CH3
    ||                           Acetone
    C                              COOH
   / \                            /
H2C   CO                     H2C    COOH
 |     |          —→          |      |
H2C   CH2                    H2C    CH2
   \ /                          \  /
    CH                           CH
    |                            |
    CH3                          CH3
 Pulegone                 Acido β-metiladipico
```

Oltre a questi prodotti, si forma un *chetolattone* non saturo della formula $C_{10}H_{14}O_3$, il quale, per ossidazione, dà *acetone* ed acido β-*metilglutarico.* Esso non era ancor noto; tuttavia i fatti osservati permettono con una certa probabilità di dedurne la formula di costituzione, ammettendo alcune trasformazioni del pulegone, aventi un perfetto riscontro in altre, osservate da Ciamician e Silber, per varii chetoni ciclici, esposti alla luce, con o senza ossigeno; questo nuovo composto sarebbe un ε chetolattone.

(1) Accad. Lincei, vol. 10, I, pag. 835 (1907), vol. 17, I. pag. 179 (1908); vol. 17, I, pag. 577; vol. 18, I, pag. 317.

$CH_3—C—CH_3$ (Pulegone) → $CH_3—C—CH_3$ → (H_2O, O) $CH_3—C—CH_3$ → (O) $CH_3—C—CH_3$

Pulegone — prodotti intermedi — ε. chetolattone

$CH_3—CO—CH_3$
Acetone

Acido β. metiglutarico.

Sul prodotto di isomerizzazione del carvone alla luce.

Carvoncanfora.

Nota di E. SERNAGGIOTTO.

Ciamician e Silber [1] trovarono che il carvone, esposto alla luce in soluzione idroalcoolica, si isomerizza in un composto saturo, di proprietà organolettiche molto simili a quelle della canfora; e mi incaricarono di determinare la costituzione di questa nuova sostanza, di cui avevano già constatato la formula greggia, la natura chetonica e le principali proprietà fisiche e chimiche.

Espongo qui i risultati finora ottenuti.

L'elaborazione del prodotto, che chiamerò carvocanfora, venne fatta col metodo indicato dai detti autori, salvo qualche variazione. Il carvone, proveniente dalla ditta Schimmel e Co., venne esposto alla luce, in tubi sottili, dal dicembre 1908 al novembre 1909, in soluzione

[1] Rendiconti, Acc. Lincei voi. XVII, 1° sem., (1908) pag. 581: e Berichte, voi. XLI, (1908) pag. 1931.

della seguente composizione: carvone gr. 1926 ; alcool ce. 3852; acqua cc. 1925. Il liquido, privo di colore, ingiallisce e si fa più spesso in breve tempo. Per separare il prodotto canfoide, il contenuto dei tubi viene diluito con egual valume di acqua. Si separa così un liquido più denso dell'acqua, che si distilla col vapore; passa un olio, gr. 749, mentre nel pallone resta molta resina (gr. 1167). Per eliminare il carvone inalterato, lo si tratta col bisolfito, secondo Labbè, scaldando a ricadere per 2-3 ore, per ogni operazione, gr. 25 di olio, gr. 35 di bisolfito sodico e cc. 100 di acqua. Il prodotto di tutte le operazioni. estratto ripetutamente con etere, dà gr. 342 di olio, misto a cristalli, che viene raffreddato con ghiaccio e filtrato alla pompa. Si ebbe così una massa cristallina la quale, premuta fra carta, pesava gr. 59.6. Per isolare dal filtrato la canfora che ancora in esso si contiene disciolta, e che, a differenza dell'olio che l'accompagna, è stabile al permanganato, si tratta con questo ossidante, a freddo, tutta la massa. A questo scopo, si sospendono gr. 15 di olio in 500 cc. di acqua ghiacciata e, raffreddando continuamente, si fa gocciolare nel liquido, mantenuto in forte agitazione, una soluzione di permanganato potassico al 2 %, fino a che il liquido si colora stabilmente in roseo, indi, dopo aver sciolto con anidride solforosa il biossido di manganese formatosi, si distilla in corrente di vapore. Si ottiene cosi la canfora in massa bianca, cristallina, mista ad un poco di olio che si separa alla pompa e si tratta nuovamente con permanganato.

In complesso, da gr. 1926 di carvone si ebbero gr. 238 di canfora, gr. 1167 di resina e gr. 521 di carvone inalterato. La resa in prodotto canfoide fu del 12.3 %.

Come già trovarono Ciamician e Silber, questo isomero del carvone bolle a 206°.5 e fonde a 100°, E' stabile al permanganato a freddo, e non assorbe idrogeno in presenza di nero di palladio; esposto ai vapori di bromo, dopo qualche minuto fonde, svolgendo grande quantità di acido bromidrico e dando un olio giallo che non cristallizza.

Prodotti di ossidazione.

I tentativi fatti per ottenere dalla carvoncanfora un acido bibasico, mediante l'ossidazione con acido nitrico, nelle condizioni in cui la canfora dà l'acido canforico, non dettero buon esito, perchè non si

ottenne se non acido ossalico ed una piccola quantità di olio. Si ebbero migliori risultati ossidandola con permanganato. A tale scopo, si mettono a ricadere gr. 10 di carvoncanfora con gr, 28.5 di permanganato potassico e gr. 2 di idrato di potassa, sciolti in 1.5 litri di acqua, scaldando a b. m. fino a scomparsa del colore della soluzione; poi si distilla in corrente di vapore la canfora non ossidata (gr. 3), e si filtra.

Il residuo, concentrato a piccolo volume, viene acidificato con acido solforico ed esaurito con etere, ottenendo così gr. 7.5 di una massa cristallina. Questa viene estratta a caldo con etere di petrolio, in cui si scioglie parzialmente. Dalla soluzione petrolica si ottiene un prodotto cristallino, solubile nei solventi ordinarii, da cui cristallizza in laminette triangolari. Purificato dall'acqua, fonde, senza scomporsi, a 174°.

E' un *acido bibasico* della formula $C_{10}H_{14}O_4$, che dà un sale argentico microcristallino.

Analisi:

Calcolato per $C_{10}H_{14}O_4$: C 60,6; H 7,1.

Trovato: C 60,53; H 7,04.

Calcolato per $C_{10}H_{12}O_4Ag_2$: Ag 52,42

Trovato: Ag 57,07

La parte non solubile nell'etere di petrolio, cristallizza dall'acqua in lunghi aghi, che si sfioriscono nell'assiccatore e fondono verso 100° nell'acqua di cristallizzazione: eliminata la quale, risolidificano, fondendo a 196°. Si può avere dal benzolo in prismi anidri, fondenti pure a 196°.

Il prof. Giovanni Boeris, che li misurò e che mi comunicò gentilmente i risultati, trova:

Sistema cristallino: rombico; classe: bisfenoidale.

$$a:b:c = 0.5697:1:0.9030.$$

Forme osservate:

(110) (101) (011) (021) (111) (010) (001)

Angoli: (110):(010):(011):(001):(021):(010).

Mis.: 60°.20′ 42°.5′ 28°.56′.

Calc.: — 28°.58′.

E' un *acido chetonico*, monobasico, della formula $C_9H_{12}O_3$.

Analisi:

Calcolato per $C_9H_{12}O_3$: C 64.3; H 7.1.

Trovato: C 64.17; H 7.04.

Esso dà un *fenilidrazone*, che cristallizza dal benzolo in lamine lucenti, della composizione $C_9H_{12}O_2.N_2H — C_6H_5$, e che fonde a 176°.

Analisi:

Calcolato per $C_{15}H_{18}O_2N_2$: N 10.80.

Trovato: N 10.97.

Dà inoltre un'ossima della formula $C_9H_{12}O_2NOH$, che cristallizza dall'acqua in aghi fusibili a 167°.

Analisi:

Calcolato per $C_9H_{13}O_3N$; N 7.6.

Trovato; N 7.62.

Il rapporto fra la composizione dell'acido bibasico e quella dell'acido chetonico è tale da far ritenere che il secondo sia un prodotto di ulteriore ossidazione del primo. Infatti si può ottenere l'acido chetonico dal bibasico per ossidazione col permanganato.

A tale scopo si sciolsero gr. 2 dell'acido bibasico in 50 cc. di acqua, resa alcalina con 2 gr. di idrato potassico, aggiungendo poi gr. 2.10 di permanganato potassico (corrispondente a 2 atomi di ossigeno) in 50 cc. di acqua, scaldando a b. m. fino a scolorazione del permanganato. Dal liquido, filtrato a caldo dagli ossidi manganici ed acidificato con acido solforico, viene estratto con etere l'acido chetonico (gr. 1,7).

Ogni tentativo fatto per ottenere dall'acido chetonico nn derivato di ulteriore ossidazione che ne chiarisce la struttura, fu finora vano, perchè l'acido resta in parte inalterato ed in parte si ossida completamente. dando solo piccole quantità di sostanze oleose, che non cristallizzano.

Isomerizzazione della carvoncanfora.

Non essendo i risultati ottenuti coll'ossidazione della carvoncanfora, sufficienti per chiarirne la costituzione, tentai di ottenerne un isomero non saturo, dal quale fosse possibile di derivare qualche prodotto conosciuto. Ricorsi alla azione dell'acido solforico in soluzione alcoolica, che compie, in casi analoghi, l'apertura dei nuclei secondarii nei chetoni policiclici e determina in questi la formazione di

doppii legami, come, ad esempio, nel caso del carvone e del carvopinone, che si trasformano rispettivamente in carvenone ed in carvone.

A tale scopo, sciolsi gr. 5 di carvocanfora in 15 cc. di alcool, aggiungendo alla soluzione 7 cc. di acido solforico concentrato, lasciando a sè il liquido per 15 giorni. trascorsi i quali, per distillazione col vapore, ottenni un olio, di odore differente dal prodotto primitivo, che non cristallizza neppure nell'anidride carbonica solida e che distilla fra 214° e 228°.

La frazione maggiore passa a 222°-224° ed è costituita da un *isomero della carvoncanfora.*

Analisi :

Calcolato per $C_{10}H_{14}O$: C 80.00 ; H 9.33.

Trovato : C 79.88 ; H 9.22.

Questo isomero più non è stabile al permanganato, ma conserva ancora proprietà chetoniche ; infatti dà un'*ossima* della composizione $C_{10}H_{14}NOH$ e che, purificata dall'etere petrolico, fonde a 167°.

Analisi :

Calcolato per $C_{10}H_{15}ON$; N 8.5.

Trovato : N. 8.71.

Esso dà pure un *semicarbazone*, della formula $C_{10}H_{14}N_2H.CO.NH_2$ che cristallizza dall'alcool metilico in lunghi aghi fondenti a 209°.

Analisi :

Calcolato per $C_{11}H_{17}N_3O$: N 20.3.

Trovato : N 20.49,

Questo interessante isomero, che chiamerò *isocarvoncanfora*. non corrisponde a nessuno dei chetoni conosciuti. Ho studiato anzitutto il suo contegno nell'ossidazione, trattando a freddo 5 gr. del composto con una soluzione di 15 gr. di permanganato di potassio in mezzo litro d'acqua. Il prodotto, liberato dal chetone inalterato, viene filtrato e, dopo acidificazione, distillato in corrente di vapore. La parte vo latile odora di acido butirrico e contiene notevoli quantità di acido formico. Il residuo della distillazione si esaurisce con etere, il quale estrae un olio giallo misto ad acido ossalico che viene separato bollendolo con carbonato calcico, filtrando il liquido ed acidificando il filtrato, dal quale, con etere, si riprende la parte oleosa. Questa viene purificata distillandola a pressione ridotta ; la frazione maggiore passa, a 16 mm., a 137°. Ne preparai il fenilidrazone, il quale cri-

stallizza dall'acqua in aghi fondenti a 107°, ed ha la composizione del *fenilidrazone dell'acido levulinico*, per cui è dato il punto di fusione a 108°.

Analisi:

Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2N_2$: N 13.59.

Trovato: N 13.65.

Diidroisocarvoncanfora. Per determinare il numero dei doppii legami esistenti nell'isocarvoncanfora, ricorsi all'idrogenazione in presenza di nero di palladio. A tale scopo, 1 gr. del prodotto. sciolto in 15 cc. di alcool, venne sottoposto all'azione dell'idrogeno, a $^1/_2$ atmosfera, in presenza di gr. 0.5 di nero di palladio. In tali condizioni vennero assorbiti cc. 130 di idrogeno (calcolato, per un doppio legame, cc. 147). Per distillazione dell'alcool ottenni un olio giallognolo, di odore analogo a quello del fencone, che passa per la massima parte a 224°, ed ha la composizione $C_{10}H_{16}O$.

Analisi:

Calcolato per $C_{10}H_{16}O$: C 79.0; H 10.4.

Trovato: C 78.90; H 10.62.

Resiste bene al permanganato a freddo, ed ha proprietà chetoniche; infatti dà un'ossima liquida da cui preparai il benzoilderivato, della formula $C_{10}H_{16}ON-COC_6H_5$. che, purificato dall'alcool fonde a 133°.

Analisi:

Calcolato per $C_{17}H_{21}O_2N$: N 5.2.

Trovato: N 5.3.

Ossidando a caldo gr. 5 della diidroisocarvoncanfora con 15 grammi di permanganato sciolti in 500 di acqua, si ottiene un olio che distilla in gran parte a 149° alla pressione di 22 mm. e dà il fenilidrazone dell'*acido levulinico*, fondente a 108°.

Analisi:

Calcolato per $C_{11}H_{14}O_2N_2$: N 13.59.

Trovato: N 13.73.

Carvonborneolo. L'alcool della carvoocanfora.

Ho preparato l'alcool corrispondente alla carvoncanfora, riducendo questa con sodio in soluzione alcoolica.

Distillando il prodotto della reazione coi vapore, ottenni un olio che solidifica in parte già nel refrigerante e che passa fra 210° e 220°. La frazione maggiore bolle a 214°; è solida e cristallizza dall'etere di petrolio in lunghi aghi che fondono a 135°. Esso ha la composizione $C_{10}H_{16}O$.

Analisi:

Calcolato per $C_{10}H_{16}O$: C 79.0; H 10.4.

Trovato: C 78.79; H 10.68.

L'alcool è stabile al permanganato; ha odore borneolico e dà il benzoato e l'etere metilico, che sono liquidi.

Per vedere se per ossidazione esso ridasse la carvoncanfora, ne trattai gr. 1.5 con la quantità di miscuglio di Beckmann corrispondente ad 1 atomo di ossigeno.

Il prodotto della reazione. distillato in corrente di vapore, è un olio che si rapprende parzialmente in massa cristallina.

La parte solida, separata alla pompa dall'olio che l'accompagna. dà un semicarbazone che fonde a 239°, identico a quello della carvoncanfora. Dalla parte oleosa si ha invece un semicarbazone, il cui punto di fusione, 209°, coincide con quello dell'analogo derivato della isocarvoncanfora.

Quest'ultima si origina evidentemente dalla carvoncanfora per azione dell'acido solforico adoperato nell'ossidazione dell'alcool.

I risultati ora esposti permetterebbero di trarre varie conclusioni relative alla costituzione della carvoncanfora; ma preferisco trattare del difficile argomento dopo aver completato le mie ricerche.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale.

Sulla isomeria degli acidi erucico brassidinico, isoerucico. (Risultati avuti col metodo crioidratico od eutettico).

Nota V di L. MASCARELLI.

(Giunta il 6 gennaio 1917).

L'esistenza di questi tre acidi può interpretarsi con fenomeni d'isomeria, di polimeria e di polimorfismo.

Nella Nota precedente (¹) si cercava, con lo studio delle curve di saturazione dei varii sistemi binarii, di portare qualche contributo in favore dei fenomeni di isomeria o di polimorfismo, poichè già il fenomeno di polimeria era stato escluso mediante la determinazione della grandezza molecolare. (Note II e III). Con la Nota IV rimane però insoluta la questione della esistenza dei due acidi a legame etilenico aventi configurazione *trans* (acido brassidinico ed isoerucico).

Come già altra volta dicevamo, l'esistenza di acidi erucici in numero superiore a quello prevedibile dalla teoria, ricorda molto il caso degli acidi cinnamici che fu a lungo discusso e studiato, finchè, in base alle esperienze di Biilmann (²) parve risolto in senso favorevole ad un fenomeno di polimorfismo. Senonchè le ricerche più accurate e sistematiche intraprese più tardi da Stobbe e Schönburg (³) tornarono a risollevare la questione: anzi se si accettano le conclusioni di questi ricercatori, fondate su larga base sperimentale, si deve ammettere che i varii acidi cinnamici, finora noti, costituiscono un fenomeno di isomeria, che sino al presente non si sa interpretare con le nostre formule di struttura.

Noi abbiamo voluto ripetere sugli acidi erucici le esperienze di Biilmann, ponendoci in condizioni analoghe a quelle descritte da tale autore, però non ci è riuscito mai di osservare in alcun caso la trasformazione di uno degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico nell'altro. Ogni campione mostrò sempre inalterato il punto di fusione che aveva all'inizio delle esperienze.

(¹) Rendic. R. Acc. Lincei 24. II. 91 (1915) e Gazz. Ch. It. 45 II. 337 (1915).
(²) Ber. d. d. Chem. Ges. 42 182. 1444 (1909).
(³) Liebig's Annalen 402. 187 (1914).

Noi abbiamo anche intraprese esperienze analoghe a quelle di Stobbe e Schönburg (l. c.), ma siccome esse richieggono lungo tempo e la attuale mancanza di personale in laboratorio può ritardare di molto il compimento di queste, così vogliamo a questo proposito per ora solo rammentare che le conclusioni sicure a cui siamo giunti sono :

I tre acidi: erucico, brassidinico ed isoerucico tenuti separatamente a sè per lungo tempo, mantengono invariato il loro punto di fusione (i cinnamici invece si trasformano allo stato solido e più facilmente a bassa temperatura). (Stobbe. Schönburg).

2) Gli acidi erucici si ricuperano inalterati dai solventi ordinarli, mentre questo non succede per i cinnamici (id. id.).

Sappiamo, e ciò risulta ancora dalle esperienze di Stobbe, che alcune trasformazioni di certe sostanze richiedono tempo più o meno lungo; inoltre che per alcune altre sostanze polimorfe (es. benzofenone) occorre oltrepassare una certa percentuale dell'una forma rispetto all'altra perchè compaia il punto di fusione di quest'altra forma (Schaum e Schaeling).

Appunto dell'influenza di tutte queste condizioni speciali sugli acidi erucici ci stiamo ora occupando e ne parleremo a ricerca compiuta. Presentemente noi esponiamo i risultati avuti con lo studio dei punti eutettici.

Già fin dal 1910 Bruni [1] modificando un metodo, anteriormente da lui proposto per decidere tra isomeria e polimorfismo, metodo che si basava sull'esame delie temperature di congelamento [2] suggeriva un secondo metodo che teoricamente equivale al primitivo, ma che può essere più sensibile ed anche di esecuzione più rapida, il metodo crioidratico od eutettico. Recentemente Sidgwick [3], senza conoscere la proposta antecedente fatta da Bruni, espone un suo nuovo metodo per distinguere le sostanze tautomere e polimere dalle polimorfe, il quale è identico al metodo crioidratico od eutettico di Bruni [4].

I dati sperimentali con i quali Sidgwick accompagna la sua Nota servono vieppiù a conferire valore al metodo stesso.

[1] Isomeria chimica e polimorfismo: Atti e Memorie della R. Acc. d. Scienze e lettere ed arti di Padova. voi. XXVI disp. IV. 357 (22 maggio 1910).

[2] Gazz. Ch. it. 32. I. 212 (1902).

[3] Journ. Chem. Soc. 107. 673 (1915).

[4] Confronta: Bruni, Gazz. Ch. It. 46. 1, 60 (1916).

Se adunque, per quanto già sopra abbiam detto, l'esistenza dei tre acidi: erucico, brassidinico, isoerucico, può dipendere solo da fenomeno di isomeria o di polimorfismo, il metodo crioscopico od eutettico dovrebbe fornirci dati per scegliere in riguardo.

Le misure col metodo eutettico da noi ora compiute ci dicono che:

Tra l'acido erucico ed il brassidinico si tratta d'un vero caso di isomeria: ciò è una conferma dei risultati avuti nelle Note II. III. IV, risultati che alla loro volta sono pienamente concordanti col contegno reciproco dei due acidi e col loro modo di formazione l'un dall'altro, per cui debbono ritenersi isomeri del tipo *cins trans* precisamente come l'acido oleico è l'isomero geometrico dell'acido elaidinico.

Tra acido erucico ed isoerucico si tratta d'un vero caso di isomeria: ed anche questo sta in perfetto accordo con i risultati precedenti, con i quali si assegnava configurazione *cis* all'acido erucico e *trans* all'isoerucico.

Tra acido brassidinico ed isoerucico non pare trattarsi di isomeria vera: molto più probabilmente l'esistenza di questi due acidi appare dovuta ad un fenomeno di polimorfismo, per cui acquista verosimiglianza l'ipotesi che i due acidi siano da considerarsi come due forme di una stessa sostanza (dimorfismo).

PARTE SPERIMENTALE.

Abbiamo anzitutto usato l'acido acetico come solvente, perchè in esso le sostanze carbossilate danno abbassamenti normali del punto di congelamento, per modo che, all'occorrenza, sarebbe stato possibile fare dei raffronti tra i valori di detti abbassamenti. Tosto però ci avvedemmo che l'acido erucico vi si scioglie in quantità troppo grande anche a freddo, cosa che turba assai la lettura delle temperature eutettiche. Inoltre, avendo dovuto fare ad intervalli di tempo letture accurate delle temperature eutettiche, ci accorgemmo che l'igroscopicità dell'acido acetico disturbava lo studio del fenomeno, nonostante avessimo cercato di premunirci dalla umidità. Allora, per maggior rigore e per controllo dei dati avuti con l'acido acetico, impiegammo come solvente il benzolo, in cui purtroppo l'acido erucico è anche molto solubile a freddo; però l'umidità dell'ambiente non ha praticamente

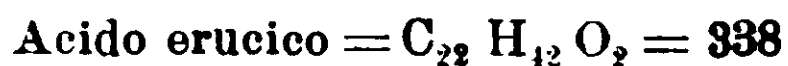
influenza sul punto di congelamento di questo solvente, almeno per la durata dell'esperienza. Il benzolo però non scioglie a freddo l'acido brassidinico. Le letture delle varie temperature eutettiche sono alquanto difficili ad eseguirsi: si richiede lungo tempo per il controllo di tali punti eutettici, occorrendo ripetere la stessa determinazione parecchie volte prima di esser sicuri sul valore vero.

Abbiamo inoltre cercato di far uso del bromuro di etilene come solvente, poichè su di esso l'umidità ha influenza trascurabile ([1]): ma le letture eutettiche sono più difficili a farsi che coi benzolo, l'incertezza deriva anche qui dalla troppo facile solubilità dell'acido erucico ed è accresciuta dalla lentezza con cui il bromuro di etilene solidifica ([2]).

MISURE COL SOLVENTE ACIDO ACETICO.

Nell'acido acetico il peso molecolare dell'acido erucico è normale però data la grande solubilità dell'acido erucico, non credemmo utile

Num. d'ordine	Solvente gr.	Sostanza sciolta gr.	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 39.0)
1	11.15	0.0919	0.824	0.095	338.2
2	—	0.1286	1.153	0.14	321.2
3	—	0.2874	2.577	0.31	324.0
4	11.38	0.1110	0.975	0.115	330.8
5	—	0.2359	2.073	5.24	336.9

Acido erucico $= C_{22} H_{42} O_2 = 338$

di stabilirne il punto eutettico, che è certamente oltre la concentrazione del 50 % con un abbassamento superiore a $\Delta = 1,74$.

([1]) Bruni e Amadori. Gazz. Ch. It. 40 II. 3 (1910).
([2]) Raoult, Ann. de Chimie et Physique (6) 2. 66 (1884).

L'acido brassidinico è facilmente solubile a caldo in acido acetico, pochissimo a freddo. Esso vi ha contegno normale.

Num. d' ordine	Solvente gr.	Sostanza sciolta gr.	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 39.0)
6	12.50	0.044	0.353	0.04	344.2

Il punto eutettico tra acido brassidinico e acido acetico ha la concentrazione 0,7 % di acido brasidinico e mostra l'abbassamento $\Delta = 0.08$.

Se alla miscela eutettica di acido acetico e brassidinico si aggiunge acido erucico, si ottiene un abbassamento normale.

Num. d' ordine	Miscela eutettica brassidinico acetico	Sostanza sciolta gr. ac. erucico	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 39.0)
7	11.66	0.1615	1 385	0.155	348.5

Ciò conferma che l'acido erucico ed il brassidinico sono due sostanze isomere nello stretto senso della parola.

Se alla miscela eutettica di acido acetico e brassidinico si aggiunge acido isoerucico si ha un abbassamento minore del teorico:

Num. d' ordine	Solvente gr.	Sostanza sciolta gr. isoerucico	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvento	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 39.0)
8	12.50	0.107	0.856	0.13	256.8

L'acido isoerucico è discretamente solubile in acido acetico, in cui produce abbassamenti normali:

Num. d'ordine	Solvente gr. ac. acetico	Sostanza sciolta gr. isoerucico	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 39.0)
9	9.05	0.1806	1.996	0.225	346

L'eutettico tra acido acetico ed acido isoerucico mostra un abbassamento Δ = 0,365 ed è alla concentrazione del 3,16 $^0/_0$ di acido isoerucico.

Se a questa miscela eutettica si aggiunge acido brassidinico si nota un lieve innalzamento del punto di congelamento.

Se alla stessa miscela eutettica si aggiunge acido erucico si ha abbassamento normale.

Dunque l'acido erucico ed isoerucico sono veri isomeri; mentre la cosa è molto dubbia per l'acido brassidinico e l'isoerucico. Sulla causa dell'innalzamento lieve, che si osserva in tal caso, è prematuro il pronunciarsi.

MISURE COL SOLVENTE BENZOLO.

L'acido erucico è facilmente solubile in benzolo anche a freddo. Gli abbassamenti del punto di congelamento, che esso produce in benzolo, sono. come era da prevedersi trattandosi di sostanza carbossilata, più piccoli dei teorici:

Num. d'ordine	Solvente gr. (benzolo)	Sostanza sciolta gr. (ac. erucico)	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 51)
10	8.47	0.0929	1.097	0.12	466
11	—	0.2910	3.436	0.32	547

L'eutettico tra benzolo e acido erucico mostra l'abbassamento $\Delta = 3{,}97$ ed è ad una concentrazione molto grande di acido erucico.

L'aggiunta di acido brassidinico alla miscela eutettica di benzolo e acido erucico ne abbassa lievissimamente il punto di congelamento: ciò deriva dal fatto, che si osservò poi essere l'acido brassidinico praticamente insolubile in benzolo freddo. L'aggiunta di acido isoerucico alla stessa miscela eutettica ne abbassa considerevolmente il punto di solidificazione.

Non si fecero determinazioni del punto eutettico tra benzolo ed acido brassidinico, perchè quest'acido vi si mostrò praticamente insolubile.

L'acido isoerucico è discretamente solubile in benzolo: vi produce anch'esso un abbassamento più piccolo del normale:

Num. d'ordine	Solvente gr. (benzolo)	Sostanza sciolta gr. ac. isoerucico	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 51)
12	10.40	0.1065	1.024	0,08	652
13	—	0.2100	2.019	0.17	605

La miscela eutettica benzolo e acido isoerucico subisce un innalzamento del punto di congelamento per aggiunta di acido brassidinico. Anche in benzolo adunque si verificano i fenomeni osservati con l'acido acetico.

APPENDICE: MISURE COL SOLVENTE BROMURO DI ETILENE.

Per le ragioni anzidette col bromuro di etilene abbiamo solo determinato approssimativamente l'abbassamento che mostra la soluzione satura di acido erucico: esso è di circa $\Delta = 1{,}14$.

Num. d' ordine	Solvente gr. bromuro di etilene	Sostanza sciolta gr. (ac. erucico)	Concentraz. in gr. per 100 gr. solvente	Abbassamento Δ	Peso molecolare (k = 118)
14	19.26	0.1873	0.972	0.23	499
15	—	0.4070	2.113	0.44	566

Il peso molecolare dell'acido erucico in bromuro di etilene è anormale, conformemente a quanto già osservò Raoult (l, c.) per gli acidi carbossilici e le sostanze ossidrilate sciolte in tale solvente.

Cagliari. — Laboratorio di Chimica Farmaceutica R. Università.

Comportamento degli idrogeli di silice a basse temperature.

Nota di B. L. VANZETTI.

(Giunta il 9 marzo 1917).

I tentativi fatti finora per dimostrare la formazione di acidi silicici, o idrati della silice, nella separazione di acido silicico dalle soluzioni di silicati, hanno lasciato insoluto il problema della loro esistenza, o, quanto meno, non hanno condotto fino ad oggi ad una separazione netta e sicura di idrati chimicamente definiti. I classici lavori di van Bemmelen sulle gelatine di acido silicico e sui processi di disidratazione, hanno condotto alla conoscenza degli equilibri che si stabiliscono tra SiO_2 e l'acqua, in un processo che, secondo l'autore, è da ritenersi come tipico processo di adsorbimento. Il maggior contributo alla conoscenza della struttura fisica di questi idrogeli fu portato appunto da quelle estese ricerche di van Bemmelen e se anche le sue conclusioni non concordano in tutti i particolari con le più recenti conquiste nel campo dei colloidi, restano sempre i numerosi dati sperimentali da lui accumulati intorno a questo

soggetto in una lunga serie di anni e con ogni cura raccolti in tabelle complete e in rappresentazioni grafiche molto chiare, che permettono una pronta visione dei processi di imbibizione, di prosciugamento e di reimbibizione della silice (1) nelle più svariate condizioni. I risultati delle esperienze di v. Bemmelen contribuirono largomente alla scoperta delle leggi dell'assorbimento, con vantaggio immediato della chimica mineralogica e della chimica agraria, ed indiretto di tutte le altre scienze, che applicano le conoscenze degli equilibri nei sistemi colloidali.

Le ricerche di v. B. si possono cosiderare come il primo tentativo serio per uno studio *quantitativo* di questi processi e sono troppo note, perchè sia necessario qui premetterne un cenno anche sommario; tanto più che, oltre ad essere state pubblicate per esteso dallo stesso autore, alcuni anni or sono, in periodici molto diffusi (2) furono poi anche raccolte per intero in una pubblicazione speciale (3) e riportati nelle principali opere, che trattano della chimica fisica dei colloidi e dei processi di assorbimento (4).

Oggi, per le esperienze di Bütschli, di Freundlich, di Bachmann e in seguito alle polemiche che sono sorte dai disparati pareri dei singoli osservatori, ci sono offerti elementi per una interpretazione più sicura del processo di assorbimento anche nei riguardi della silice. Secondo R. Zsigmondy, che ha riassunto nel suo libro (5) i lavori precedentemente eseguiti e le ipotesi che ne erano pullulate da ogni parte, a questo processo dovrebbe attribuirsi natura puramente meccanica, per la fine struttura dei granuli componenti, su cui agiscono sopratutto le forze di capillarità.

(1) Le espressioni scelte da v. B.: Entwässernng, Wässerung, Wiederwässerung e Wiederentwässeruug, nelle sne pubblicazioni originali, furono tradotte impropriamente con disidratazione, idratazione, reidratazione e ridisidratazione (franc. déhydratation, hydratation, ecc.), che lo stesso v. B. aveva con ogni cura evitato, osservando giustamente come tali espressioni siano piuttosto da riservare ad un processo più propriamente chimico quale è quello della formazione di idrati. Io preferisco sostituirle con le altre: imbibizione, essiccazione, o prosciugamento, reimbibizione, ecc.

(2) Zeitschr. f. anorg. Chem., *13*, 223 (1897): *59*, 225 (1908); *62*, 1 (1909).

(3) « Die Absorption », 1910.

(4) R. Zsigmondy « Kolloidchemie », 1912. H. Freundlich « Kapillarchemie », 1909. W. W. Taylor « The Chemistry of Colloyds », 1915, e a.

(5) v. pag. 145 e segg.

Più recentemente F. S. Anderson, della stessa scuola ([1]), sostituendo nei geli secchi di silice, l'alcool e il benzolo all'acqua, ha messo in evidenza un analogo andamento nelle curve corrispondenti, confermando così le vecchie esperienze e le conclusioni di Graham ([2]), con la ipotesi di un processo misto di capillarità e di assorbimento, che esclude la formazione di idrati.

Con ciò non si può tuttavia affermare che tali idrati non possono esistere, in qualche momento, negli idrogeli silicici. E' nota la polemica sorta tra G. v. Tschermak ([3]) e discepoli ([4]), da una parte, e O. Mugge dall'altra ([5]). Mentre il primo sosteneva di aver constatato la esistenza di parecchi acidi silicici, alcuni molto complessi, fondandosi sulle curve di disidratazione di materiale minerale disgregato con acido cloridrico, il secondo dimostrava che i luoghi delle curvature (Knick secondo v. T.) variano con la temperatura ([6]). Tschermak ([7]) finì per fondere le due teorie, ammettendo che i due processi di combinazione vera e di adsorbimento si sovrapongono. Dell'opinione che tali idrati esistessero era anche G. Tammann, il quale già nel 1898 rese noti i suoi studi sulla tensione di vapore degli idrati cristallizzati naturali (silicati, allumosilicati) ([8]), dal punto di vista della regola delle fasi ([9]). Egli credette di poter chiarire l'opacarsi delle gelatine di v. B. nel tratto della curva α-β, ammettendo la formazione di una nuova fase nel gelo, come nel processo di sfiorimento degli idrati salini. Con ciò non prendeva affatto in considerazione la possibilità di una formazione di interstizi nella massa del coagulo. A questo tratto della curva, in cui la tensione di vapore non varia col variare della quantità di acqua nel coagulo, corrisponde-

([1]) Zeitschr. f. physik. Chem., *88*, 141 (1914).
([2]) Pogg. Ann.. *123*, 529 (1864).
([3]) Zeitschr. f. physik. Chem., *53*, 34 (1905).
([4]) Vedi: Abegg e Auerbach, Handb. der anorg. Chem., III, *2*, 2, 343, (1909).
([5]) Chem. C. B. (1908), I, 1367.
([6]) Vedi: Serra, C. B. (1910), I, 1775.
([7]) Zeitschr. f. anorg. Chem., *63*, 230 (1909).
([8]) Sulla dipendenza della perdita di acqua nelle zeoliti, dalla temperatura, vedi Damour: Ann. de Chimie et Phys., *53*, 458 (1858); e Hersch: Diss., Zurigo (1887): Der Wassergehalt der Zeolythe und die Zusammenstellung; von Rammelsberg u. Hinke.
([9]) Zeitschr. f. physik. Chem., *27*, 323 (1898).

rebbe uno stato di equilibrio di 3 fasi. Nei due tratti di curva $A\alpha$ e $B\beta$, il gelo rappresenterebbe solo *una* fase, in presenza della fase vapore (1).

Messa da parte la teoria di Bütschli (2), che attribuiva una struttura di favo a questi idrogeli, si fece strada in modo sempre più sicuro la convinzione che essi debbano considerarsi come aggregati di amicroni di silice, i cui interstizi, pure amicroscopici, contengono il liquido, che può essere acqua, o altro. Zsigmondy ha creduto di poter dare così una teoria della essiccazione (Entwässerung di v. B.), interpretando l'andamento delle isoterme di essiccazione e di reimbibizione, ammettendo che la diminuzione di tensione di vapore nel gelo deva attribuirsi alle variazioni di tensione di vapore dell'acqua nei minutissimi capillari (3).

E' alle ricerche ultramicroscopiche di Bachmann, nel laboratorio di Zsigmondy, che si deve la scoperta che il gelo silicico essiccato ha una struttura molto più fina di quanto aveva supposto Bütschli (4). Si tentò anche di calcolare il diametro degli interstizi, basandosi sulla diminuzione della tensione di vapore dell'acqua adsorbita, qualora si ritengano valide le leggi di capillarità per capillari molto stretti. Esso risultò così di circa 5 $\mu\mu$ corrispondente ad una diminuzione di tensione di vapore di circa 6 mm. Il comportamento ottico del gelo starebbe ad appoggiare queste conclusioni. Gli « elementi » ottici visibili, della gelatina, esaminati all'ultramicroscopio, consterebbero di ultramicroni, alla loro volta composti di amicroni. Ciò spiegherebbe anche il notevole effetto di polarizzazione lineare della luce prodotto dagli elementi stessi. Quando tali elementi si avvicinano tra loro oltre una certa misura, per l'aumentare della concentrazione, la gelatina può apparire omogenea anche all'ultramicroscopio. Però anche in queste condizioni la eterogeneità dei geli è resa evidente dalla diffusa dispersione e dalla polarizzazione della luce dispersa.

La teoria di Bütschli, del resto, è contraddetta dalla stessa teoria di Abbe sulla formazione delle microstrutture nel microscopio. Mi

(1) Vedi: Zeitschr. f. anorg. Chem., *71*, 375 (1911) rifer. da Zsigmondy.

(2) Unters. üb. die Mikrostruktur künstl. u. natürl. Kieselsäuregallerten (Heidelberg 1900).

(3) Zeitschr. f. anorg. Chem., *71*, 356 (1911).

(4) Zeitschr. f. anorg. Chem., *73*, 125 (1913).

sembra dunque che alla concezione del Bütschli, per quanto riguarda i geli di silice, almeno, non si possa ormai attribuire altra importanza che quella di aver suscitato le appassionate polemiche, che, incitando gli studiosi a trovare una più razionale interpretazione dei fatti osservati, portarono ad una più sicura conoscenza di questi sistemi.

In fondo l'idea di una struttura granulare per queste gelatine si trova, invece, nella primitiva imagine proposta da Nägeli, il fondatore della *Teoria micellare* (1879), che egli stesso ha creduto di poter applicare anche alle gelatine di silice. Lo stesso van Bemmelen si è valso di questa teoria per interpretare l'andamento delle sue isoterme di tensione. E' da notare anche che questi distinse, al pari di Nägeli, l'acqua di imbibizione capillare, che si troverebbe trattenuta meccanicamente tra le micelle (intermicellare) e l'acqua « micellare », che appartiene alle micelle stesse. Negli ultimi tempi egli aveva però ripudiato questo modo di vedere. La teoria di N., che considera le gelatine come aggregati di elementi criptocristallini è stata, in qualche modo, rimessa in onore da P. P. von Weimarn, pochi anni or sono, nella sua teoria sugli stati delle materia (1).

***

Nel 1905 G. Bruni si propose di studiare l'effetto del raffreddamento sui coaguli della silice ottenuti dalle soluzioni saline dell'acido silicico mediante acidi minerali (2). Nelle sue esperienze, che devono considerarsi come prove di orientamento, egli trovò che le gelatine di silice, raffreddate a — 20° ed a — 80° circa e poi asciugate rapidamente comprimendole tra carta bibula in torchio, trattengono ancora tanta acqua da corrispondere ad una composizione compresa tra $SiO_2 + 0{,}788\ H_2O$ e $SiO_2 + 3{,}66\ H_2O$, mentre van Bemmelen, dopo essiccamento e reimbibizione d'acqua in uno spazio chiuso, saturo di vapore a 15°, trovava valori compresi tra gli estremi: $SiO_2 + 1{,}4\ H_2O$ e $SiO_2 + 3{,}6\ H_2O$. In tutt'e due i procedimenti si rese evidente l'influenza dell'*invecchiamento* dei coaguli (gelatine), il quale porta ad

(1) v. Koll. Zeitschr., *2*, *6*, *7* (1907-1910) e Koll. Beiheft. *1*, *4* (1910-1913).
(2) Rend. Soc. chim. Roma, III, 2 (1905) e Berl. Ber., XLII, 563 (1905).

un maggior assorbimento di acqua, quando l'esposizione sia stata fatta in ambiente saturo, o quasi, di vapore. Le esperienze che verranno esposte in questa memoria possono considerarsi some un complemento di quelle.

La prima parte delle ricerche fu da me compiuta in collaborazione con l'allieva laureanda E. P. Ghinatti, la seconda parte fu da me eseguita circa un anno e mezzo più tardi, al duplice scopo di constatare ancor l'influenza dello invecchiamento dei coaguli e l'azione, più o meno prolungata, di più basse temperature (aria liquida). Da tutte queste ricerche risulta che l'azione, anche prolungata, delle basse temperature sui coaguli di silice è pressochè nulla sulla composizione finale loro. Ciò viene, in qualche modo, a confermare la teoria dell'assorbimento puramente meccanico e della costituzione granulare dei coaguli stessi, come vedremo in seguito.

I. Parte.

(In collaborazione con E. P. Ghinatti).

Per la preparazione dei geli di acido silicico abbiamo seguite le prescrizioni di van Bemmelen [1], in vista del confronto che si voleva istituire con i suoi risultati. Il contenuto dei geli, così preparati, variava da 1 a 10 % circa di SiO_2. Analogamente a quanto fu descritto da v. B., dalle soluzioni più diluite si ottennero gelatine più o meno rigide, dalle soluzioni più concentrate si ebbero invece, per rapida precipitazione, dei coaguli granulari o polverulenti. Le masse gelatinose furono sottoposte a dialisi prolungata, in sacchetti di membrana animale, fino ad allontanamento praticamente completo del sale solubile (assenza di Cl'). I coaguli polverulenti furono lavati da prima ripetutamente per decantazione in grandi cilindri, poi su filtro. Per la dialisi abbiamo impiegato il dispositivo a circolazione di Morochowetz, che in altre occasioni mi era sembrato di ottimo sussidio, sostituendo però la pergamena vegetale con i sacchi di vescica animale.

Le prove di congelamento furono eseguite sui coaguli così preparati, ancor freschi, esponendoli alle temperature volute in provette di vetro aperte. Per una maggiore garanzia di confronto furono spesso riuniti nella stessa miscela frigorifera coaguli a diverso contenuto di

[1] Die Absorption: pag. 201 e segg.

silice. Il raffreddamento durava, in queste prime esperienze, un'ora; poi i coaguli congelati venivano portati su carta bibula indurita, per evitare il distacco di libre vegetali, ed ottenuta la fusione del ghiaccio e la eliminazione della massima parte d'acqua, schiacciati tra carta bibula asciutta, sotto ad un torchietto a mano e stemperati rapidamente mediante spatole di platino, ancora una volta, su altra carta secca all'aria. Si otteneva così una polvere apparentemente asciutta, che veniva pesata e sottoposta ad arroventamento per 10'.

Dopo l'arroventamento una nuova pesata ci dava la quantità di acqua eliminata ed il rapporto *peso del coagulo*: H_2O = m, da cui si può ricavare il rapporto molecolare $[H_2O] : [SiO_2]$ = n, i cui valori sono raccolti nelle tabelle sotto riportate.

Si capisce facilmente che tale metodo di determinazione presenta qualche inconveniente, quando si devono eseguire confronti, essendo difficile sbarazzarlo dal coefficiente personale. Una lunga pratica ci permise tuttavia di correggerlo e perfezionarlo in guisa da potersi prestare ottimamente a misure possibili di confronto; infatti dopo un certo numero di prove i risultati apparvero confortanti.

Congelamento a — 19° di coaguli di recente preparazione. (Durata del raffreddamento 1 ora, dell'asciugamento 30').

TABELLA I.

SiO_2 nel coagulo	2 %		3 %		5 %		7 %	
rapporti	m	n	m	n	m	n	m	n
	1,70	*4,8*	2,18	2,8	2,17	2,8	3,26	*1,5*
	1,68	*4,9*	1,89	3,7	2,61	2,*1*	2,53	2,2
	1,67	5,0	2,17	2,8	2,22	2,7	2,25	2,7
	1,66	5,*1*	2,05	3,2	2,59	2,*1*	—	—
	1,63	5,3	1,71	4,7	—	—	—	—
	—	—	2,00	3,4	—	—	—	—
Medie		5,0		3,4		2,4		2,*1*

Congelamento a — 78° circa, di coaguli di recente preparazione. Durata del raffreddamento 1 ora, dell'asciugamento 30').

L'esperienza fu eseguita su coaguli al 2 °/₀ di SiO_2 e si ebbero da tre prove i seguenti risultati:

m	→	1.67	—	1.72	—	1.86		
n	→	5.0	—	4.6	—	4.9	→	Media 4,83.

che posta a confronto con la media dello specchietto precedente, corrispondente ad un congelamento a 19° circa (*5.0*), mostra la poca differenza che si ha nella composizione finale della silice, dopo l'essiccamento all'aria. A parte le oscillazioni nei valori, dovute al metodo, questa piccola differenza è forse anche imputabile al fatto che le esperienze a temperatura più bassa furono eseguite circa quattro settimane più tardi e, come vedremo, il fattore tempo incomincia subito a farsi notare nel risultato finale, diminuendo il potere adsorbente della silice verso l'acqua, quando il prosciugamento avviene in ambiente relativamente secco, come nelle esperienze sopra riportate.

Queste prime esperienze sarebbero state per sè stesse abbastanza eloquenti, ma abbiamo preferito eseguirne altre sui geli stessi, do pochè furono lasciati a sè per un tempo più lungo. Ci fu possibile così di constatare oltre all'azione eventuale del freddo, anche l'effetto dell'invecchiamento.

A me parve però che la massima influenza sui risultati finali dovesse attribuirsi ad un'altra condizione, che in tale processo di essiccamento non può trascurarsi, e cioè allo *stato di umidità ambiente,* nel momento in cui l'idrogelo viene asciugato. Basta infatti tener presente l'andamento delle curve di van Bemmelen per comprendere che le nostre manipolazioni altro non fanno che accelerare il processo che conduce il sistema verso la condizione di equilibrio, che è appunto determinata dalla pressione del vapor acqueo esistente nella atmosfera. Era anzi da prevedere che, malgrado ogni più attenta precauzione, si verificassero dei notevoli scarti nei valori di *m* e di *n,* quando il processo venisse a trovarsi in quella condizione che corrisponde al tratto pianeggiante β della curva, in cui la composizione è per buon tratto, quasi indipendente dalla pressione (tra O_1 ed O_2, v. fig. 1 pag. 182). Che tali scarti si siano verificati relativamente di rado è dovuto al fatto che abbiamo operato in una sta-

gione relativamente secca ed in ambiente relativamente asciutto (umidità relativa $\pm$ 0.6), il che faceva sì che ci trovassimo quasi sempre nel tratto di curva ripido α, che rappresenta un processo reversibile. Occorre anche osservare che nel tratto pianeggiante, sopra nominato, tra O_1 ed O_2 le variazioni nella composizione possono accentuarsi e complicarsi per il fatto che durante l'asciugamento si può trovarsi tanto nel tratto ascendente ↑, quanto in quello discendente ↓ della curva, per il noto fenomeno di ritardo designato da v. B. col nome di *isteresi*.

Abbiamo dunque tenuto conto del valore dell'umidità atmosferica in tutte le esperienze successive, non solo, ma vista la poca influenza apparente delle basse temperature, abbiamo voluto controllare anche il comportamento dei coaguli al semplice asciugamento all'aria, senza congelamento.

Ed ecco i risultati:

Coaguli invecchiati di quattro mesi; asciugamento all' aria senza congelamento. (Umidità ambiente 0.6 ÷ 0.7, temperatura 22.8° ÷ 26°):

TABELLA II.

SiO_2 nel coagulo	1 %		2 %		3 %		5 %		7 %	
rapporti	m	n	m	n	m	n	m	n	m	n
	2,34	*2,48*	2,92	*1,75*	2,72	*1,93*	4,61	*0,93*	5,63	*0,72*
	2,25	*2,66*	—	—	2,59	*2,11*	5,13	*0,81*	5,81	*0,69*
	2,46	*2,27*	—	—	—	—	5,67	*0,72*	5,75	*0,70*
	2,42	*2,34*	—	—	—	—	5,86	*0.68*	5,84	*0,69*
	2,37	*2,43*	—	—	—	—	6,01	*0,66*	5,90	*0,68*
	—	—	—	—	—	—	5,72	*0,71*	5,43	*0,75*
	—	—	—	—	—	—	5,29	*0,78*	—	—
Medie		*2,44*				*2,02*		*0,75*		*0,70*

Gli stessi essiccati all'aria, dopo averli tenuti 1 ora a 19° circa.

TABELLA III.

	1 %		2 %		3 %		5 %		7 %	
	2,40	*2,38*	3,35	*1,42*	2,82	*1,81*	4,95	*0,84*	5,20	*0,79*
	2,40	*2,38*	—	—	2,78	*1,87*	5,86	*0,68*	5,69	*0,71*
	—	—	—	—	2,95	*1,70*	—	—	5,57	*0,73*
	—	—	—	—	2,63	*2,04*	—	—	—	—
Medie		*2,38*		—		*1,85*		*0,76*		*0,72*

Gli stessi essiccati all'aria, dopo averli tenuti 1 ora a 79° circa.

TABELLA IV.

1 %		2 %		3 %		5 %		7 %	
2,50	*2,25*	—	—	2,77	*1,89*	5,44	*0,76*	5,64	*0,72*

Ho voluto riportare qui tutti i dati di esperimento, anche quelli che paiono uscire dalla regolarità e che si possono del resto interpretare in base alle considerazioni sovra esposte. E invero non potrebbe aspettarsi una concordanza migliore tra i valori delle singole serie. Da questi dati apparisce dunque praticamente nullo l'effetto del congelamento sulla composizione finale del sistema silice-acqua quando l'essiccamento all'aria si fa in ambiente non molto umido.

Abbiamo eseguito inoltre una serie di esperienze con gelatine e coaguli a diverso contenuto iniziale di acqua, essiccando c. s. semplicemente all'aria ed osservando le oscillazioni a cui soggiacciono col tempo i valori di n, restando le variazioni della temperatura e dell'umidità entro limiti piuttosto ristretti. I risultati di questa serie di esperienze, oltre a riconfermare la attendibilità del metodo, met-

tono in evidenza la rapidità con cui si può giungere all'equilibrio, specialmente nei sistemi a maggior contenuto di silice. I valori finali di n sono molto prossimi a quelli delle esperienze precedenti e influenzati solo dal grado di umidità ambiente.

Coaguli asciugati rapidamente all'aria e lasciati a sè :

TABELLA V.

Esper.	tempo ore	t°	umid. relat.	SiO_2 1,4 %		SiO_2 5 %		SiC_2 8,2 %		SiO_2 10 %	
				m	n	m	n	m	n	m	n
I	0	25,7	0,72	2,42	*2,34*	2,33	*2,52*	5,96	*0,67*	6,01	*0,67*
	13	25,3	0,63	2,56	*2,15*	4,00	*1,11*	5,99	*0,67*	6,10	*0,65*
	19	27,1	0,67	3,66	*1,27*	5,94	*0,68*	6,13	*0,65*	6,45	*0,61*
	59	24,4	0,60	3,12	*1,56*	5,01	*0.84*	6,00	*0,67*	6,12	*0,65*
	107	21,9	0,63	—	—	5,09	*0,81*	5,86	*0,69*	6,09	*0,66*
	115	22,3	0,68	—	—	5,49	*0,75*	5,89	*0,68*	6,25	*0,64*
	204	23,4	0,59	—	—	4,54	*0,95*	5,76	*0,70*	5,83	*0,69*
II	0	22,8	0,58	2,37	*2,43*	3,81	*1,19*	5,72	*0,71*	5,90	*0,68*
	28	23.9	0,70	2,67	*1,98*	4,05	*1,09*	6,02	*0,67*	5,81	*0,69*
	54	24,1	0,64	2,83	*1,82*	4,88	*0,86*	5,45	*0,75*	5,99	*0,67*
III	0	25,8	0,85	2,08	*3,11*	2,07	*3,13*	5,29	*0,78*	5,43	*0,75*
	14	25,0	0,85	2,07	*3,14*	2,28	*2,61*	5,15	*0,80*	5,36	*0,73*
	46	25,4	0,85	2,22	*2,73*	2,29	*2,59*	5,59	*0,73*	5,55	*0,73*

Per i coaguli a maggior contenuto di acqua (di aspetto gelatinoso) da prima si ha una diminuzione continua di peso ; poi la composizione rimane pressochè costante. In generale n tende verso un valore minimo, che rappresenta la condizione di equilibrio fisico del sistema verso lo stato di umidità dell'atmosfera. I valori più bassi

di n sono per i coaguli che originariamente avevano il minor contenuto di acqua.

I risultati finali sono analoghi a quelli ottenuti con gli stessi idrogeli sottoposti a congelamento.

II. Parte.

Le esperienze che esporrò in questa seconda parte furono da me eseguite circa 15 mesi dopo le precedenti, allo scopo: 1) di controllare le conseguenze di un invecchiamento più spinto sui coaguli a vario contenuto di silice, 2) di provare l'azione di raffreddamenti maggiori (bagno di aria liquida), sempre in confronto con i risultati da un asciugamento diretto all'aria, 3) di constatare l'effetto di raffreddamento di varia durata, 4) di stabilire l'importanza del grado di umidità atmosferica nel raggiungimento dell'equilibrio finale.

Tra i numerosi vecchi preparati furono scelti per lo studio quelli che, dopo la conservazione in boccetta a tappo smerigliato, mostrarono di non aver subito sensibili cambiamenti nell'aspetto esteriore L'essiccamento all'aria fu sempre eseguito spappolando il coagulo, o la gelatina silicea, su carta bibula indurita, mediante spatola di platino, nel minor tempo possibile.

Effetto dell'invecchiamento (4–19 mesi) *su coaguli essiccati all'aria* (alla temperatura di 15^0 circa e 0.6 di umidità).

Tabella VI.

$^0/_0$ SiO_2 alla preparaz.	coag. fresco n	Età 4 mesi n	Età 19 mesi n
1,4	—	*1,6*	*1.15*
2,0	*4,0*	*1,4*	*0,50*
3	*3,1*	*1,8*	*0,67*
5	*2,1*	*0,83*	*0,71*
8,2	*2,1*	*0,67*	*0,75*

In generale si nota dunque una diminuzione nel valore di n; tale diminuzione non si presenta però molto regolare, e ciò deve attribuirsi evidentemente al fatto che i singoli sitemi avendo diversa provenienza tendono all'equilibrio con diversa velocità. Le prove in confronto non sono molto numerose perchè riusciva difficile stabilire una perfetta concorrenza di temperatura e di umidità con le vecchie esperienze.

Essiccamento all'aria, senza congelamento, di coagulo invecchiato (a varie condizioni di umidità atmosferica):

TABELLA VII.

SiO_2 %	Età mesi	Umid. amb. 6,6 a 15°		Um. amb. 0,68 a 14°	
		Durata essicc. ore	n	Durata essicc. ore	n
1,4	19	40	*1.15*	190	*1,95*
2	»	»	*0,50*	110	*0,72***
2	»	»	*0,53*	190	*0,67*
3	»	»	*0,67*	—	—
3	20	»	*0,67*	—	—
3	19,5	»	*0,52*	190	*0,61*
3	»	»	*0,63*	—	—
3	»	»	*1,24*	190	*1,03*
5	18	»	*2,15**	115	*0,68***
5	18,5	»	*0,71*	—	—
8,2	»	»	*0,75*	190	*0,70*

* Equilibrio non raggiunto.
** Umidità relativa a 0,73 a 13°.

Come si vede, già dopo 40 ore il valore minimo di n si può considerare raggiunto nella massima parte dei casi; una variazione relativamente piccola nella umidità ambiente si fa presto sentire. Nelle

due serie la composizione dei coaguli si aggira tra 1.95 H_2OSiO_2 e 0,50 $H_2O + SiO_2$. Per umidità ambienti relativamente basse noi ritroviamo adunque dei valori di *n*, che si aggirano a preferenza tra 0,5 e 1, come nelle esperienze descritte nella prima parte di questa memoria. Tali valori sono superati dai preparati a minor contenuto di silice.

Confronto tra coaguli congelati e non congelati; e influenza della durata del congelamento. Prove con aria liquida.

Le esperienze furono eseguite con geli a contenuto diverso di SiO_2 (1 e 5 %), essiccando direttamente all'aria, o dopo un raffreddamento di una o più ore (20) in miscela di CO_2 ed acetone (—79° circa). I risultati di questa serie furono meno decisivi; si può dire però che in massima, non risultava nei confronti della composizione finale alcun effetto del prolungato raffreddamento. In realtà ho potuto osservare qui dei grandi sbalzi nella composizione stessa, perchè le determinazioni furono eseguite dopo permanenza dei coaguli in ambiente saturo di vapore, o quasi; e in queste condizioni il metodo non presenta più quelle garanzie, che sarebbero desiderabili. Sono riuscito tuttavia a condurre una serie di prove in cui il congelamento si fece avvenire in aria liquida, per un tempo variabile (1-11 ore). Da questa serie apparisce molto chiaramente la nessuna influenza del congelamento, di minore, o maggiore, durata sulla composizione finale del sistema; sempre, s'intende entro i limiti di sensibilità del metodo, la quale del resto, in questo caso, non potrebbe desiderarsi migliore

TABELLA VIII.

	SiO_2 %	Senza raffreddamento			Bagno di aria liquida		
		Umid. all'asciugamento			Durata raffredd. ore	Umid. all'asc.	
		0.7 a 15° *n*	sat. a 12° *n*	sat. a 15° *n*		0,7 a 15° *n*	sat. a 15°,5 *n*
I	1	—	*3,60*	*3,50*	1	*3,32*	*3,42*
	»	—	—	—	11	*3,32*	*3,46*
II	1	*1.38*	—	—	1	*1,26*	—
	»	—	—	—	11	*1,00*	—
III	5	—	*1,50*	*1,70*	1	*1,61*	*2,08*
	»	—	—	—	11	*1,02*	*1,81*
IV	5	*0,63*	—	—	1	*0.64*	—
	»	—	—	—	11	*0,63*	—

Si osservino per es. le esperienze I e IV. Malgrado la bassissima temperatura a cui furono sottoposti I due sistemi, non si avvertono cambiamenti sensibilI nella composizione finale, neppure quando il raffreddamento intenso fu prolungato per 11 ore di seguito.

Il sottoporre il gelo silicico alle basse temperature non influisce dunque in modo sensibile sulla sua composizione finale. Ciò risulta ben chiaro da tutte le esperienze sovra esposte, anche per il caso in cui tale congelamento sia avvenuto a temperature prossime ai 200° sotto lo zero e per un tempo abbastanza lungo. Senza difficoltà si spiega questo comportamento se si ricorre alla teoria fisica dell'assorbimento e sI ammette per questi sistemi una costituzione granulare, che non può venire modificata per il fatto che la fase liquida in essi contenuta cambia momentaneamente di stato.

Il raffreddamento agisce per gradi: tacendo congelare da prima l'acqua che riveste i granuli esteriormente e tiene sospesi e divisi i fiocchi, o raggruppamenti maggiori di granuli; e questa è l'acqua

che più facilmente viene ceduta dal sistema quando viene sottoposto ad essiccazione diretta, in ambiente a bassa tensione di vapore, o a temperatura più elevata. Se il congelamento persiste, o meglio se la temperatura si abbassa ulteriormente, ancora una parte di acqua (acqua che riempie gli interstizi minori e divide granulo da granulo) può passare allo stato solido, vincendo le forze che si oppongono al congelamento, e precisamente, le forze di capillarità.

Quanto più bassa la temperatura, tanto maggiore adunque la quantità di acqua che passerà allo stato solido. Ammesso questo com-

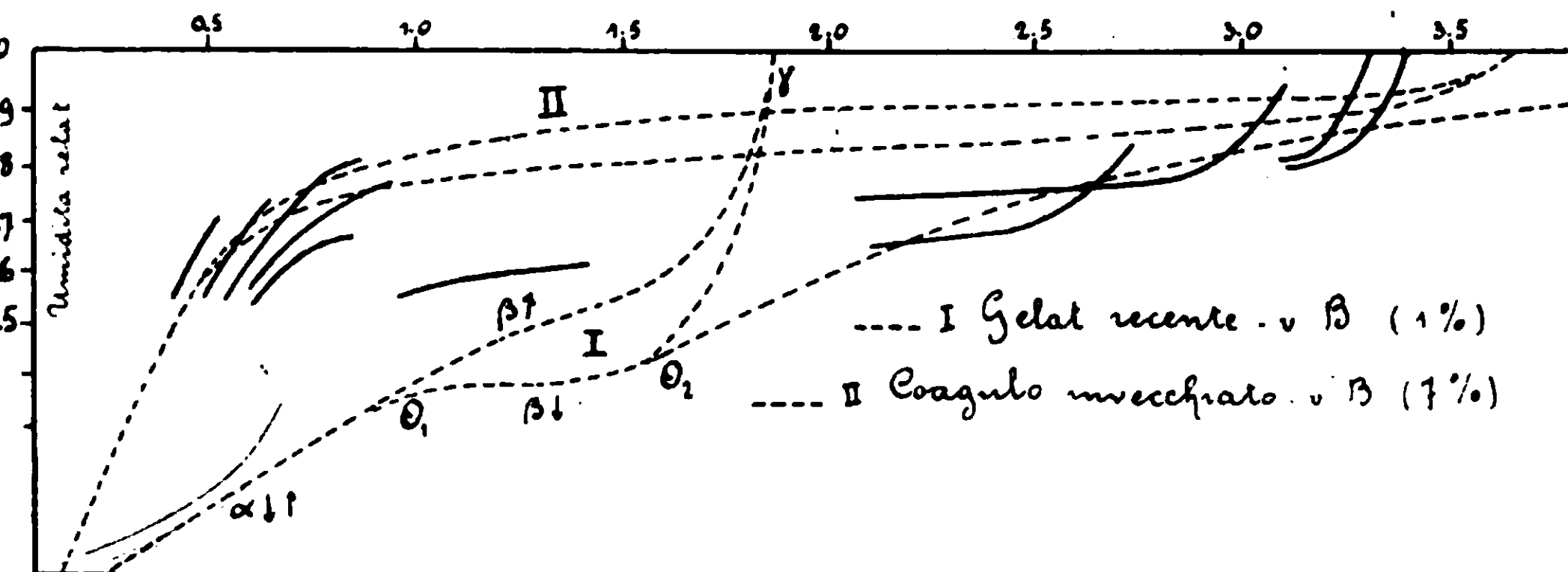



FIG. 1.

portamento, si può paragonare il processo di congelamento dell'acqua nel coagulo al processo di svaporazione in ambiente più o meno secco. Ad ogni temperatura sotto lo zero si può far corrispondere una tensione di vapore dell'essiccatore; in altre parole il raffreddamento dovrebbe esercitare sul sistema colloidale lo stesso effetto che una diminuita tensione di vapore nell'ambiente. Si ha, sola differenza tangibile, una separazione di acqua come ghiaccio, anzichè come vapore.

Sottoporre il gelo a temperature più e più basse equivale a porlo in ambiente più e più secco, e ciò si potrebbe dimostrare, qualora si potesse isolare a volontà, in ogni momento, il ghiaccio dalla silice ancor imbevuta di acqua residua. Ma ciò non è possibile, perchè la eliminazione del ghiaccio può avvenire solo in seguito a fusione il che equivale a mettere la silice in ambiente saturo di vapore. Si ha allora una riembibizione e la curva che la esprime è la Z ↕ di van Bemmèlen.

Per un congelamento che porti l'idrogelo ad uno stato di prosciugamento che si trovi al di sotto di O_1, nel tratto di curva α ↓↑ reversibile, si avrà che la parte superiore della curva di reimbibizione Z β ↑ si mantiene il più possibile a sinistra, vale a dire nel campo di minimi valori di n (mol. di H_2O per 1 mol. di SiO_2). Se le determinazioni del contenuto in acqua avvengono dopo aver esposto l'idrogelo all'aria, si avranno valori tanto più bassi di n, quanto più l'aria ambiente era secca; e questi valori raggiungeranno un massimo nell'aria satura di vapore, ma in questo caso anche il massimo sarà il più basso tra quelli possibili al sistema considerato. Con ciò si spiegano i valori trovati da G. Bruni, le oscillazioni constatate in questi valori e i limiti delle oscillazioni, nonchè i risultati delle esperienze da me eseguite a temperature più basse.

Nella fig. 1 i tratti di curva continua rappresentano approssimativamente i luoghi in cui vengono a cadere i risultati delle nostre esperienze: i tratti a sinistra, che si trovano sulla reversibile α, corrispondono ai dati più bassi delle tabelle II fino a VII; quelli a destra in alto, corrispondono ai dati della tabella VIII. I tratti intermedi pianeggianti corrispondono ai valori oscillanti in più ampio intervallo. Naturalmente tale rappresentazione non è che un saggio approssimativo.

***

Poco tempo dopo che queste esperienze erano state ultimate è comparsa una pubblicazione di H. W. Foote e Blair Saxton [1], in cui sono descritte esperienze di congelamento di idrogeli inorganici, eseguite con lo scopo di mettere in evidenza la eventuale formazione di idrati propriamente detti.

Il metodo di Foote e Saxton consiste nel far congelare il coagulo a contenuto noto di acqua, in un dilatometro, misurando la variazione di volume, dovuta alla espansione per il congelamento dell'acqua « non combinata ». Dall'espansione osservata gli AA. calcolano, per differenza, l'acqua non congelata, e che essi considerano combinata (idrato). Essi distinguono nel processo di congelamento due fasi: quella dovuta all'acqua libera, che si congela subito, e quella dovuta

[1] Journ. of the Amer. Society XXXVIII. 3 marzo 1916, p 588-609.

all'acqua che si trova nei meandri capillari, che si formano tra le particelle dell'idrogelo.

La prima nel congelarsi determina un salto brusco nel volume, la seconda invece una variazione lenta e progressiva. A queste variazioni si sovrappone la diminuzione di volume di tutto il sistema che subisce il raffreddamento (l'idrogelo è immerso in etere di petrolio) e ne risulta così una curva (diagramma volume - raffreddamento) complessa, che la figura 2 rappresenta schematicamente:

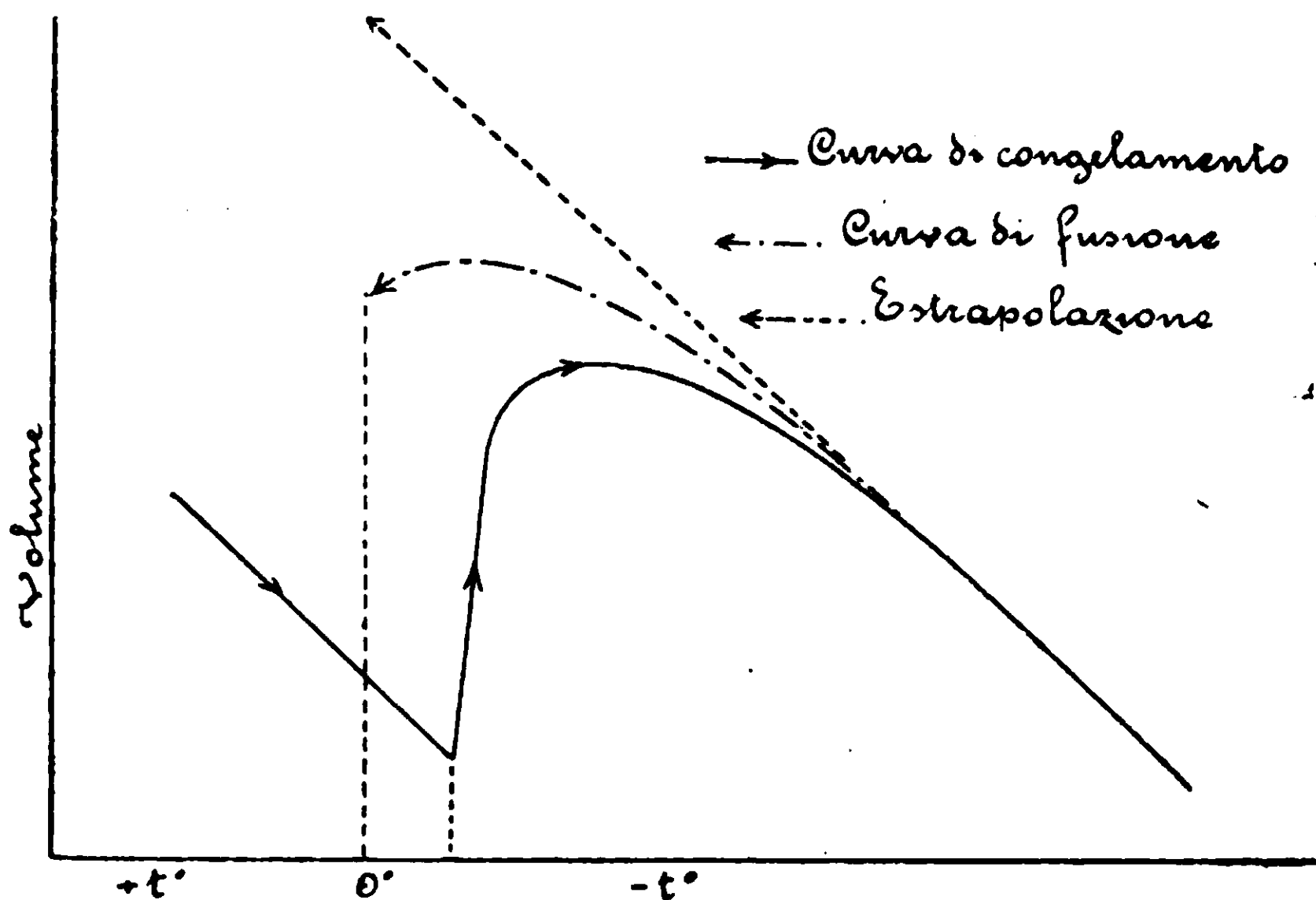



FIG. 2.

Il primo tratto indica la regolare diminuzione di volume prima della formazione del ghiaccio (parziale sopraraffreddamento), poi segue un improvviso sbalzo, praticamente rettilineo, verso l'alto, allorchè la maggior parte dell'acqua — « acqua libera » — si congela; segue una curva, che presenta concavità verso l'asse delle ascisse e rappresenta la differenza tra il procedere sempre più lento del congelamento dell' « acqua capillare » e la diminuzione di volume del sistema. In fine resta solo quest'ultimo effetto e la curva riprende l'andatura iniziale. Se poi si riscalda lentamente il sistema, il processo percorre una via alquanto diversa, che nella figura è indicata dalla linea tratteggiata.

Nelle esperienze la più bassa temperatura raggiunta fu di — 36°. Esse furono eseguite con vere sospensioni (di sabbia silicea, di nerofumo) e con diversi coaguli e precipitati più o meno definiti (calce idrata, allumina, ossido ferrico, *silice gelatinosa*). Con le sospensioni vere viene a mancare il tratto curvilineo, che è invece molto marcato per gli idrogeli. Inoltre per le sospensioni grossolane il tratto finale della curva viene a coincidere con la curva di ritorno. La quantità di acqua non congelata e quindi « combinata » — secondo gli AA. — corrisponderebbe, per l'*allumina*, a poco più della quantità richiesta dalla formula $Al(OH)_3$ (valore minimo trovato 37,1 % invece di 34,6); per l'*idrato ferrico* la quantità di acqua non congelata porterebbe ad una composizione del gelo corrispondente a $Fe_2O_3+4,25\ H_2O$ e per la *silice* precipitata, lavata, congelata in precedenza e rifusa prima di metterla nel dilatometro, fu trovata una composizione empirica variabile tra $SiO_2+1.31H_2O$ e $SiO_2+1.35H_2O$. L'aspetto di questa silice era granulare: si tratterebbe, secondo F. e S. di un vero composto H_2SiO_3, con un eccesso di acqua, o di una soluzione solida $m\ SiO_2+n\ H_2O$. Campioni della stessa silice, sottoposti prima ad essiccamento in acido solforico e reimbibizione in ambiente saturo, diedero risultati molto diversi e precisamente la quantità d'acqua apparentemente combinata risultò molto minore. L'acqua riassorbita successivamente in ambiente saturo sarebbe dunque, dicono gli AA., trattenuta solo meccanicamente, e il processo di separazione dell'acqua combinata sarebbe da considerarsi come irreversibile.

A parte che gli stessi AA. lasciano insoluta la questione della esistenza di una vera e propria combinazione tra silice ed acqua dell'idrogelo, riconoscendo in certo modo la poca attendibilità del loro metodo, mi sembra che si possa sollevare qualche altra obiezione intorno ad esso. Non mi pare, per esempio, che sia messo abbastanza in evidenza nelle loro esperienze quale importanza abbia il fattore tempo nel processo di congelamento; ed apparisce anche da una delle loro esperienze, dalla sospensione di nerofumo, che la quantità di acqua che si congela ad una stessa temperatura può col tempo aumentare [1]. Ciò non toglie tuttavia che anche da queste esperienze, ben imaginate, e in miglior accordo, di quanto forse non paia, con

[1] loc. cit.

le esperienze di van Bemmelen e le nostre, si possano ricavare delle osservazioni interessanti, specialmente quando si mettano a confronto con altre.

Ma vediamo ora fino a qual punto si può paragonare il processo di congelamento al processo di svaporazione per essiccamento diretto in ambiente più o meno secco.

Per l'acqua solida al di sotto di 0° (ghiaccio) ad ogni temperatura corrisponde una tensione di vapore, tanto minore quanto più bassa è la temperatura e sempre minore di quella corrispondente all'acqua sopraraffreddata alla stessa temperatura. Ma il processo di congelamento negli idrogeli in questione dev'essere regolato dai rapporti esistenti tra le tensioni di vapore dell'acqua non congelata e sopraraffreddata, che imbeve l'idrogelo (acqua dei capillari) e quella del ghiaccio che si è formato e con essa si trova in contatto; deve perciò congelarsi ad ogni temperatura tutta l'acqua che ha una tensione di vapore superiore a quella del ghiaccio alla stessa temperatura. Quest'acqua incongelata, che si trova in equilibrio col ghiaccio della stessa temperatura, deve quindi avere una tensione di vapore eguale a quella del ghiaccio stesso, il che evidentemente è dovuto a speciali condizioni di capillarità (acqua adsorbita). Essa può dunque coesistere col ghiaccio al di sotto di 0°, come può esistere negli idrogeli acqua, in ambiente non saturo, in equilibrio col vapore. Sembrerebbe adunque che sottoporre il coagulo alle basse temperature equivalesse ad esporlo in un essiccatore, per es. sull'acido solforico. Si avrebbe in fine un equilibrio tra fase liquida (acqua dei capillari) e fase solida, anzichè tra fase liquida e fase gasosa (vapore). Le curve di essiccamento (Entwässerungkurven di v. B.) dovrebbero potersi trasformare in curve di congelamento. A questa conclusione giunse H. W. Fischer (¹) e nel commentare le esperienze di G. Bruni gli parve che vi trovassero giusta interpretazione (²).

Dal punto di vista puramente meccanico esiste però una notevole diversità, perchè mentre l'evaporazione dell'acqua ha per conseguenza un ravvicinamento dei granuli dell'idrogelo, il congelamento,

(¹) Gefrieren und Erfriren. Beiträge zur Biologie der Pflanzen *1911*. p. 133-234.

(²) loc. cit. pag. 144.

dando luogo a formazione di ghiaccio, tende a separarli vieppiù ed a « polverizzare », per così dire, il sistema. Infatti dopo il congelamento e la successiva fusione ed essiccazione all'aria, anche le gelatine forniscono polveri apparentemente asciutte, anzichè coaguli induriti.

Che poi l'essiccamento agisca in modo diverso dal congelamento appare anche dalle sperienze di Foote e Saxton, perchè, come si disse sopra, essi trovarono che gli idrogeli essiccati prima su acido solforico danno una curva diversa al congelamento, di quelli non essiccati, ma solo preventivamente congelati. La « polverizzazione » o sgretolamento prodotto dal freddo, può spiegare la facilità e rapidità con cui la silice, già congelata, si mette in equilibrio con la umidità ambiente, così che si raggiunge in breve il minimo valore di *n*. E questa è forse la sola conseguenza del congelamento.

Il valore finale di *n* dipende però in ultimo, sempre, dal grado di umidità atmosferica, allorchè la fusione del ghiaccio e l'essiccamento si eseguiscono all'aria nel modo indicato.

Una umidità ambiente maggiore porterà dei valori *n* maggiori per i coaguli più ricchi di silice, una umidità ambiente minore potrà dare per questo, dei valori *n* minori che per i coaguli più ricchi di acqua all'inizio.

Il persistere delle differenze finali tra i coaguli di vario contenuto fa credere ad una costituzione diversa di essi. L'effetto dell'invecchiamento, che si manifesta con uno spostamento dei punti O, e dei tratti inferiori di curva α verso sinistra, dei tratti di curva intermedi verso l'alto e di quelli superiori verso destra, non sembra potersi assimilare all'effetto del congelamento.

Per l'invecchiamento si ha, verosimilmente, ingrossamento dei granuli di silice, come avviene in minor tempo, a temperature più elevate [1], per quanto sia minima la solubilità di SiO_2. Col raffreddamento si dovrebbe ottenere l'effetto opposto: il freddo dovrebbe agire cioè da conservatore.

Se l'azione del freddo sulla costituzione dei coaguli apparisce praticamente nulla, ciò è dovuto adunque al fatto che, per la struttura granulare dei sistemi in questione, il congelamento può agire solo

[1] *M. de Senarmont*: Ann. d. Chim. et de Phys. [3], *32*, pag. 129 e segg. (1851); v. inoltre le memorie di K. v. *Chrustschoff* e *W. Bruhns*: N. Jahrb, f. Min. etc. *1887* I, pag. 205; e *1889*, II. p. 62, citate da Zsigmondy: Kolloidchemie pag. 148.

modificando provvisoriamente le distanze reciproche dei granuli, senza modificare le loro dimensioni.

Quanto al problema della esistenza di veri idrati della silice si può solo affermare, in base a tutte queste esperienze, che essi dovrebbero essere dotati di una esistenza molto effimera, se dallo studio di questi processi puramente fisici di essiccazione e di congelamento risultano sempre rapporti tra silice ed acqua variabilissimi e ben lontani dal fare credere all'esistenza di veri e propri individui chimici, mentre tutti i fatti noti in questo campo si lasciano facilmente chiarire alla luce della teoria dell'assorbimento fisico come fu posta da van Bemmelen e con le ipotesi della costituzione granulare dei geli.

A. Rakowsky di Mosca ha intrapreso, alcuni anni sono [1], lo studio chimico-fisico del fenomeno di « isteresi » che si manifesta nelle gelatine di varie specie di amidi nel processo di imbibizione e prosciugamento su acido solforico acquoso. Le isoterme, che se ne ricavano, sono molto più semplici di quelle che fornisce la silice, per il fatto che gli equilibri si raggiungono con maggior facilità: le curve partono dall'origine (su acido solforico anidro) e si riuniscono in alto. Il tentativo di dare forma matematica alla dipendenza tra contenuto in acqua e tensione di vapore nei geli di van Bemmelen cozza contro varie difficoltà; per gli amidi invece l'applicazione dell'analisi matematica darebbe, secondo l'A., molto migliori risultati e le curve rivelerebbero carattere di sinusoidi. In questi casi però, si avrebbe pure una complicazione dovuta al fatto che le gelatine di amido si possono considerare come formate da due soluzioni, una molto, l'altra pochissimo concentrata, per cui nei casi più generali si ottengono curve che non arrivano all'origine, e che non hanno estremi in comune. Queste curve presentano spesso dei tratti orizzontali, e si possono considerare come risultanti da due sinusoidi elementari; esse sarebbero la risultante delle proprietà delle due soluzioni sopra nominate. Si tratterebbe dunque, in generale di curve simmetriche mentre non lo sono quelle di v, B., che hanno talora dei tratti convessi (dovuti, sec. l'A., a errori di determinazione).

Nei processi di adsorbimento dei colloidi sarebbero applicabili le formole cinetiche per la velocità di reazioni monomolecolari parallele.

L'importante è, per il caso particolare della silice gelatinosa, che si viene ancora una volta ad escludere la teoria di Tschermak, perchè

[1] Koll. Zeitschr. *9,* 225; *10,* 22; *11,* 19 (1911-1912).

il punto di incontro delle due pretese curve distinte (Umschlagspunkt) si trova spesso su una incurvatura assai dolce e poi non fu mai possibile realizzare i prolungamenti metastabili di tali curve al di là del punto di inversione. E ciò contro la ipotesi della esistenza di idrati della silice, che da queste curve dovrebbero essere caratterizzati.

Però la semplificazione matematica di Rakowsky non può fare al caso nostro, anche perchè trascura il comportamento meccanico più caratteristico di queste gelatine siliciche, in cui con l'asciugamento si giunge, ad un certo punto, per il raggrupparsi dei granuli del coagulo, alla formazione di un vero scheletro quasi rigido, solcato nell'interno da canicoli innumeri, in cui l'acqua va ritirandosi poco a poco, per quanto glielo possono permettere le forze di capillarità che agiscono in contrasto con la tensione di evaporazione verso lo spazio circostante non saturo.

Riassumo qui brevemente i principali risultati delle esperienze sovraesposte e le conclusioni fondamentali:

1) L'azione anche prolungata delle basse temperature sui coaguli e sulle gelatine siliciche si può considerare praticamente nulla.

2) Il processo di congelamento delle gelatine siliciche differisce in alcuna delle sue conseguenze dal processo di essiccamento sull'acido solforico, come fu praticato da van Bemmelen.

3) La composizione finale dei coaguli, congelati o no, dipende, oltre che dalla composizione iniziale e dall'età, anche dalla umidità relativa ambiente, quando si procede all'asciugamento rapido, diretto.

4) Il rapporto molecolare $[H_2O]:[SiO_2]$ finale è molto spesso inferiore all'unità, se si fa l'asciugamento all'aria, specialmente per i coaguli a maggior contenuto di silice. Le oscillazioni che questo rapporto subisce, nelle varie manipolazioni fisiche a cui furono sottoposte gelatine e coaguli, sono tali da far credere all'assenza di veri idrati della silice.

5) La teoria dell'assorbimento di van Bemmelen e la teoria della costituzione granulare dei coaguli sembrano dare ragione di tutte le trasformazioni a cui si possono assoggettare i sistemi colloidali: acqua-silice.

Padova, Istituto di Chimica Generale.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sul potere rotatorio dei tartrati di amine sostituite.

Nota di L. CASALE.

(Giunta il 7 aprile 1917).

A. Kannonikow [1] in uno studio sul potere rotatorio specifico dell'acido tartarico e de' suoi sali trovò che i tartrati di basi organiche deboli, come l'anilina, l'o- e p-toluidina, la chinolina, ecc. hanno in soluzione acquosa lo stesso potere rotatorio specifico dell'acido tartarico libero e concluse che questi sali in soluzione acquosa sono completamente idrolizzati. Più recentemente I. Minguin e H. Wohlgemuth [2] studiarono i tartrati di amine grasse ed aromatiche in soluzione per mezzo del potere rotatorio. Essi, per vedere se i tartrati di queste basi sono dissociati, esaminavano soluzioni acquoso-alcooliche equimolecolari di acido tartarico in presenza di quantità crescenti di amine. Per le basi alifatiche il potere rotatorio raggiungeva un massimo quando in presenza di una molecola di acido si trovavano due molecole di amina, nè più aumentava per ulteriore aggiunta di questa. Ciò avrebbe provato che i tartrati neutri di queste basi non sono idrolizzati. Per le amine aromatiche il potere rotatorio cresceva gradualmente a partire dal sale acido col crescere della base fino ad otto e più molecole di questa per una di acido. E, poichè agli autori non riuscì di preparare tartrati neutri di queste amine, essi conclusero che il sale acido formantesi per la unione di una molecola di acido tartarico con una molecola di amina aromatica è notevolmente idrolizzato e che l'aggiunta di ulteriori quantità di base rende sempre minore la dissociazione idrolitica fino ad annullarla.

Le affermazioni di Kannonikow e quelle di Minguin e Wohlgemuth relative alla idrolisi dei tartrati non sono in accordo coi risultati da me ottenuti nello studio di questi sali.

I lavori di Landolt [3] e di Oudeman [4] hanno stabilito che per i sali in soluzione diluita anche il potere rotatorio è una proprietà

(1) Giorn. soc. fis.-chim. russa, 1890 (1), 369.
(2) C. r., *147*, 998.
(3) B., VI, 1073.
(4) Beibl. IX, 635.

addittiva, e la legge si può esprimere nella seguente forma: *sali contenenti lo stesso ione otticamente attivo devono, allo stato di completa dissociazione in soluzioni equivalenti, avere lo stesso potere rotatorio.* E' naturale che non seguiranno questa legge quei sali i quali in soluzione diluita si dissociano idroliticamente. In tal caso la diminuzione del numero degli ioni otticamente attivi per formare altrettante molecole attive indissociate provocherà nna variazione nel potere rotatorio molecolare del composto in soluzione proporzionale alla differenza fra i poteri rotatori delle due specie molecolari attive ed alla quantità di sale idrolizzato. Nel caso dell'acido tartarico e dei tartrati questa differenza è notevole giacchè, mentre l'acido, pochissimo dissociato, in soluzione diluita mostra una rotazione molecolare di $+ 22,5^0$ i tartrati acidi dei metalli alcalini nelle stesse condizioni hanno una rotazione di circa $+ 42^0$ ed i tartrati neutri di circa $+ 63$.

Partendo dai sali puri io ho preparato soluzioni equimolecolari diluite di tartrati acidi di amine grasse ed aromatiche ed ho constatato che il loro potere rotatorio molecolare è pressochè identico per tutti e precisamente è uguale a quello già osservato per i sali acidi dei metalli alcalini pei quali non è ammissibile una dissociazione idrolitica. E cosi pure partendo da tartrati neutri anidri di amine grasse ed aromatiche ho preparato soluzioni equimolecolari di questi sali: ma i valori trovati in tal caso non sono più identici fra loro, giacchè, mentre i derivati delle amine alifatiche ruotano il piano della luce polarizzata come i tartrati neutri alcalini, i derivati delle amine aromatiche provocano una rotazione quasi sempre minore. Ciò è dovuto alla idrolisi di questi sali.

Si dimostra che la costante di equilibrio della dissociazione idrolitica può essere calcolata mediante le costanti di dissociazione elettrolitica delle sostanze reagenti; cioè nel nostro caso sarebbe la costante di idrolisi

$$K = \frac{C_{H_2O}}{C \text{ acido} \,.\, C \text{ base}}$$

dove con **C** è indicata la costante di dissociazione elettrolitica. Questa costante ha per le amine grasse un valore medio di 1×10^{-2}; mentre per le amine aromatiche ha un valore medio di 1×10^{-10}; vale a dire la costante di dissociazione idrolitica nei sali delle amine aro-

matiche dovrebbe essere in media 100,000,000 di volte più grande di quella dei sali corrispondenti delle amine grasse. Che poi questa minore rotazione sia veramente dovuta ad idrolisi del sale neutro si può dimostrare applicando a queste soluzioni la legge dell'equilibrio omogeneo. Infatti, ammettendo tale dissociazione, deve esistere fra le concentrazioni dei componenti il nostro sistema la relazione

$$\frac{[\text{sale acido}] \, . \, [\text{base}]}{[\text{sale neutro}]} = \text{Costante} \, ;$$

dovrebbe quindi ad un aumento di concentrazione della base corrispondere un aumento di concentrazione del sale neutro e quindi un aumento di potere rotatorio. Ciò è appunto verificato (V. Tabella N. 1) per il sale neutro di anilina ed è pure dimostrato per i sali di o-, m- e p-toluidina dai dati di Minguin e Wohlgemuth, da essi erroneamente interpretati.

Nella tabella N. 1 sono raccolti i valori da me trovati per i sali delle amine, per il sale d'ammonio e per l'acido tartarico libero in soluzioni contenenti un centesimo di grammomolecola del composto su 100 cc. di soluzione alla temperatura di 15°, fatta eccezione per il tartrato acido di pseudocumidina la cui solubilità ha un valore inferiore. Le osservazioni furono fatte con un polarimetro Laurent, grande modello, impiegando un tubo lungo 5 decimetri. Nella tabella N. 2 sono invece raccolti i valori dei poteri rotatori molecolari trovati da Landolt e da Long per i tartrati acidi e neutri dei metalli alcalini nelle condizioni indicate di temperatura e di concentrazione.

TABELLA N. 1.

Composto	c	$[\alpha]_D^{20}$	[M]
Tartrato acido di anilina . .	2,43	+ 17,42°	+ 42,35°
» » o-toluidina .	2,57	16,34°	42,0°
» » m-toluidina.	2,57	16,47°	42,35°
» » p-toluidina .	2,57	16,60°	42,7°
» » p-amidofen.	2,59	16,2°	42,0°
» » p-anisidina .	2,73	15,4°	42,0°
» » p-fenetidina.	2,87	14,75°	42,4°
» » chinolina .	2,79	14,95°	41,7°
» » piridina . .	2,29	18,5°	42,35°
» » pseudocum .	1,14	14,92°	42,5°
» » benzilamina	2,57	16,6°	42,7°
» » dietilamina .	2,23	18,98°	42,35°
» » metilamina .	1,81	23,4°	42,35°
» » ammonio. .	1,67	25,55°	42,7°
» neutro di anilina .	3,36	17,1°	57,5°
» » »	3,39 + 0,93 anilina	17,6°	59,0°
» » »	3,36 + 1,86 »	17,24°	57,9°
» » o-toluidina .	3,64	15,6°	56,7°
» » m-toluidina.	3,64	15,8°	57,6°
» » p-toluidina .	3,61	15.85°	57,7°
» » chinolina .	4,08	13,5°	55,0°
» » piridina . .	3,08	19,2°	59,2°
» » benzilamina	3,64	17,4°	63,4°
» » dietilamina .	2,96	21,1°	62,6°
» » metilamina .	2,12	29,7°	63,1°
» » ammonio. .	1,84	34,6°	63,7°
Acido tartarico	1,50	15,0°	22,5°

TABELLA N. 2.

Composto	c	$[\alpha]_D^{15}$	[M]
Tartr. ac. di amm. (Landolt)	1,712	+ 25,65°	+ 42,8°
» » litio (»)	7,998	27,43°	42,8°
» » sodio (»)	4,409	23,95°	41,2°
» » potas. (»)	0,615	22,61°	42,5°
» » tallio (Long)	1,000	12,02°	42,5°
» neutro di amm (Landolt)	9,433	34,26°	63,0°
» » litio (»)	8,305	35,84°	58,1°
» » sodio (»)	9,946	30,85°	59,9°
» » potass.(»)	11.597	28,48°	64,4°
» » $NaNH_4$ (»)	9,690	32,65°	61,7°
» » KNH_4 (»)	10.515	31,11°	63,8°
» » NaK (Long)	[illegible]0	29,73°	62,5°

Si noti (Tabella N. 1) come aumentando la concentrazione dell'anilina nella soluzione del tartrato neutro di questa base, il potere rotatorio dapprima cresce per poi diminuire senza tuttavia raggiungere il valore trovato per i sali neutri delle amine grasse. Questo è dovuto ai fatto che l'aumento di concentrazione della base, mentre fa decrescere la dissociazione idrolitica, fa pure decrescere la dissociazione elettrolitica cosicchè, quando la prima è divenuta trascurabile, in soluzione esiste un sale neutro meno dissociato dei corrispondenti sali di amine alifatiche in soluzioni equimolecolari. In conseguenza delle legge diOudeman-Landolt verificata da Th. Thomsen per i tartrati [1] il sale neutro di anilina deve avere in tali condizioni un potere rotatorio molecolare alquanto minore e l'abbassamento deve accentuarsi per l'ulteriore aggiunta di base.

Dalla tabella N, 1 si vede che, come aveva osservato il Kannonikow, i tartrati neutri di anilina, toluidina, chinolina, hanno un potere rotatorio specifico vicino a quello dell'acido tartarico. Ad esempio, per il tartrato neutro di o-toluidina si è trovato $[\alpha]_D^{15} = + 15,^{0}6$ mentre per l'acido libero si era trovato $[\alpha]_D^{15} = + 15,0^{0}$, Ma se invece di riferire le rotazioni ottiche alle quantità in peso delle sostanze noi le riferiamo al numero delle molecole attive, considerando i poteri rotatori molecolari, noi troviamo rispettivamente i valori $[M]_D^{15} = + 56,7^{0}$ ed $[M]_D^{15} = + 22,^{0}5$. Cioè in soluzione acquosa la molecola di tartrato neutro di o-toluidina fa ruotare il piano della luce polarizzata più del doppio della molecola di acido tartarico. E' dunque completamente infondata l'affermazione fatta da A. Kannonikow circa la completa dissociazione idrolitica dei tartrati neutri delle basi deboli basandosi sulla uguaglianza dei loro poteri rotatori specifici col potere rotatorio specifico dell'acido tartarico. Egli, non tenendo conto dei lavori già pubblicati da Landolt (1873) e da Oudeman (1876-1885) aveva attribuito ai poteri rotatori specifici dei tartrati acidi e dei tartrati neutri quella costanza di valore, che gli autori ora ricordati avevano invece già riconosciuto ai poteri rotatori molecolari dei sali attivi. Ed era naturale che egli trovasse deviazioni dalla sua legge specialmente nei sali delle basi aromatiche di alto peso molecolare.

L'applicazione della legge di Oudemann-Landolt avrebbe pure

(1) I. pr. Ch. (2), *35*, 145.

evitato a Minguin e Wohlgemuth l'erronea deduzione circa la dissociazione elettrolitica dei tartrati acidi delle basi deboli. Infatti questi autori avrebbero constatato dai dati polarimetri da loro stessi trovati che i poteri rotatori molecolari delle soluzioni dei tartrati acidi di anilina, di m- e p-toluidina erano identici ai poteri rotatori molecolari dei sali corrispondenti di propilamina, di butilamina, di dietilamina, di trietilamina, per i quali essi escludevano ogni dissociazione idrolitica. Ed avrebbero pure constatato che i poteri rotatori molecolari osservati per i tartrati delle amine aromatiche in presenza di un eccesso di base si avvicinavano al valore trovato per i sali neutri delle amine grasse. Del resto i sali neutri delle amine aromatiche, contrariamente all'affermazione di Minguin e Wohlgemuth, si possono facilmente preparare dalle loro soluzioni acquose contenenti un eccesso di base. Questi tartrati, già prima ottenuti e studiati, furono di recente descritti da Th Percy Hilditch [1]. Sono sostanze ben cristallizzate, incolore, aventi generalmente, a differenza dei sali acidi, acqua di cristallizzazione.

I valori dei poteri rotatori molecolari trovati per i sali sopra scritti permettono di concludere:

1° I tartrati acidi delle basi organiche in soluzione acquosa diluita a temperatura ordinaria, posseggono un potere rotatorio molecolare identico a quello trovato per i tartrati acidi dei metalli alcalini; essi quindi non sono idrolizzati.

2° I tartrati neutri delle amine grasse, nelle stesse condizioni di temperatura e concentrazione, hanno un potere rotatorio molecolare eguale a quello trovato per i corrispondenti sali alcalini; essi pure non subiscono adunque dissociazione idrolitica.

3° I tartrati neutri delle amine aromatiche in condizioni identiche mostrano un potere rotatorio molecolare notevolmente inferiore a quello osservato per i sali corrispondenti delle amine grasse, che cresce coll'aumentare della concentrazione della base nella soluzione, essi sono dunque parzialmente idrolizzati.

Napoli — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della Regia Università.

(1) C., 1911, I, 1114.

Alcuni prodotti dell'azione della formaldeide e bisolfito su amine aromatiche e derivati dei medesimi.

Nota I del dott. ROBERTO LEPETIT.

Le prime pubblicazioni sulle sostanze che si formano per l'azione del bisolfito e aldeidi su amine aromatiche, sono quelle di Schiff, il quale ([1]) ottenne combinazioni definite facendo agire, sia delle amine sui cosi detti corpi di Bertagnini (prodotti di addizione di bisolfiti alcalini con aldeidi), sia dei bisolfiti sulle così dette basi di Schiff. Lo Schiff si limitò a segnalare la formazione di tali composti, a carettere di sali, attribuendo loro la formoia generale:

$$Ar - NH - CHR - SO_2 - Me^1$$

dove Ar rappresenta un radicale aromatico. R il radicale aromatico o alifatico di un aldeide, senza peraltro indagarne il comportamento chimico.

Parecchi autori si occuparono di questi composti d'addizione, fra essi particolarmente Eibner ([2]). il quale per il primo discusse varie formole di struttura più o meno plausibili, sulle quali sarebbe troppo lungo soffermarsi, ma neppure Eibner si occupò del loro modo di comportarsi di fronte a reagenti chimici.

Tali composti vennero designati sotto vari nomi; per es. amidometansolfonati, amidometilsolfonati o solfiti; la denominazione prevalente è quella di amidometansolfonati, che userò in seguito, per es. fenilamidometansolfonato sodico per il composto anilina-formaldeide bisolfito.

A proposito del loro comportamento chimico, nel 1904 Knoevenhagel ([3]) pubbliеò l'interessante reazione dello scambio del gruppo terminale SO_3H, col gruppo CN, mediante trattamento con KCN. reazione per cui la Badische Anilin e Sodafabrik chiese un primo brevetto nel 1901, secondo il quale si ottengono dagli amidometansolfonati con facilità i nitrili delle relative glicine. Coi suoi allievi Knoe-

([1]) Annalen, 140, 127 (1886).
([2]) Annalen, 315 (1889)?
([3]) Berichte der deutschen chem. Ges., 37, pag. 4073.

venhagel l'applicò ai derivati bisolfito formaldeici di amine primarie e secondarie, variando anche l'aldeide. Infine Bucherer e Schwalbe (1) dopo una polemica di priorità con Knoevenhagel ne completarono i lavori estendendoli ad altri composti.

Tengo però a rivendicare qui la priorità della reazione dei cianuri sugli amidometansolfonati da amine primarie da me descritta in un piego suggellato sin dal marzo 1900 (2). Aggiungerò che a quell'epoca era già sottoposto a ricerche farmacologiche sotto il nome di nevralteina, il derivato della formaldeide bisolfito e parafenetidina da me preparato fin dal 1899 e che solo nel 1913 apparve in commercio una sostanza del tutto analoga: la melubrina della Casa Meister Lucius, derivata dall'amidoantipirina, formaldeide e bisolfito, quindi copia ed imitazione della nevralteina.

Scopo della presente Nota è, oltre alla descrizione di alcuni derivati non ancora noti dell'acido fenilaminometansolfonico, di completare e di rettificare alcuni dati della letteratura e di riferire più specialmente intorno al comportamento della nevralteina.

Nevralteina, paraetossifenilamidometansolfonato sodico.

$$\overset{(1)}{C_2H_5}O\,.\,C_6H_4\,.\overset{(4)}{NH} - CH_2SO_3Na\,.\,H_2O\ (C_9H_{12}NO_4\,S\,Na\,.\,H_2O)$$

preparata da me fino dal 1899 facendo agire bisolfito sodico su un miscuglio di una molecola di formaldeide e di parafenetidina in soluzione acquosa alcoolica a 75-80° C. La massa che si depone col raffreddamento viene ricristallizzata due volte da alcool diluito ed è senz'altro pura: rendimento 90 % della teoria.

I cristalli perdono acqua col riscaldamento diventando opachi; venne quindi determinata l'acqua di cristallizzazione.

Sostanza gr. 1,5861 diedero acqua gr. 0,1067; sostanza gr. 1,4322 diedero acqua gr, 0,0946.

	Acqua
Trovato	6,73 % . 6,61 %
Calcolato per $C_9H_{14}NO_5SNa$	6,64 %

(1) Berichte der deutschen chem. Ges., 39, pag. 2796.

(2) Bulletin de la Soc. Ind. de Mulhouse, nov. 1905, pag. 379, extrait du pli cacheté, n. 1170 déposé le 6 mars 1900 par M. Roberto Lepetit.

Il paraetossifenilamidosolfonato sodico è molto solubile nell'acqua bollente che ne scioglie circa 90 parti in cento, molto meno in acqua fredda (circa il 10 %) poco solubile in alcool, insolubile in etere, benzolo, cloroformio.

Una proprietà interessante della nevralteina è il suo sapore dapprima salino a cui segue tosto una sensazione persistente di dolce analoga a quella lasciata dalla saccarina. Fatto curioso se si aggiunge nevralteina ad una bevanda dolce per zucchero comune, il sapore dolce sparisce completamente e non si ha che a posteriori la sensazione di dolce dovuta alla nevralteina.

Il sapore dolce della nevralteina si potrebbe attribuire alla fenetidina che ne fa parte integrante come nella dulcina, ma si verifica anche negli acidi metansolfonici derivati dall'anilina, toluidina, anisidina, xilidina, benzidina è dunque caratteristico per tutta la classe di questi sali. Esso è comune anche ai rispettivi acidi liberi.

Esso si decompone verso 150° C. ingiallendo, emettendo vapori d'acqua con anidride solforosa e vapori d'odore aromatico. L'aggiunta di poco acido cloridrico a freddo a soluzioni anche diluite precipita

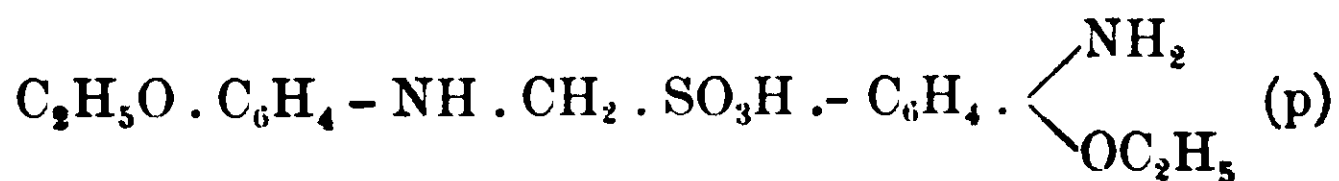
l'acido p-etossifenilamidometansolfonico

$$(C_2H_5O \, . \, C_6H_4 \, . \, NH - CH_2 - SO_3H)$$

in aghetti bianchi splendenti di sapore acidulo dapprima e poi intensamente dolce, poco solubili nell'acqua, più solubili in alcool, quasi insolubili in etere, cloroformio; facilmente decomponibili col riscaldamento anche già a 70-75° C. con emissione di anidride solforosa; fonde a 146° C. decomponendosi e colorandosi in giallo. Dalla massa di fusione isolai, con un rendimento molto scarso, una sostanza in aghi gialli (dal benzolo) fusibile a 192° C. (vedi oltre).

Aggiungendo ad una soluzione acquosa alcoolica di acido p-etossifenilamidometansolfonico una soluzione in alcool d'una quantità equivalente di una base aromatica, si ottengono precipitati cristallini di composti che si possono considerare come etossifenilamidometansolfonati delle basi rispettive, generalmente molto poco solubili in acqua Tali composti si ottengono pure per doppia decomposizione di una soluzione di nevralteina con soluzione di un sale di una base aromatica primaria.

Il prodotto ottenuto con cloridrato di fenetidina e nevralteina in soluzione acquosa corrisponde alla formola:

$$C_2H_5O \,.\, C_6H_4 - NH \,.\, CH_2 \,.\, SO_3H \,.- C_6H_4 \,.\, \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right. \quad (p)$$

e cioè un p-etossifenilamidometansolfonato di fenetidina, il che è confermato dai risultati analitici seguenti:
gr. 0,3205 diedero 0,1977 di Ba SO_4 da cui risulta

	Zolfo
trovato	8,47 %
calcolato per $C_{17}H_{24}O_5N_2S$	8,68 %

Il comportamento del paraetossifenilamidometansolfonato di fenetidina, anilina, toluidina, anisidina ecc., con alcali e acidi diluiti lasciava il dubbio che tali sostanze non fossero semplicemente etossifenilamidometansolfonati delle rispettive basi: provai quindi a ricuperare la nevralteina da 3 gr. di paraetossifenilamidometansolfonato di fenetidina sciogliendoli in alcool assoluto e trattandoli con gr. 0,17 di sodio sciolto in 30 gr. di alcool ed ottenni gr. 1,8 (anzichè gr. 2 richiesti dalla teoria) di una sostanza identificata come nevralteina anidra per i caratteri fisici e chimici e mediante uua determinazione di zolfo. L'analisi diede per gr. 0,3181 di sostanza gr. 0,2848 di Ba SO_4.

	Zolfo
corrispondenti a	12,33 %
calcolato per $C_9H_{12}NO_4SNa$	12,21 %

Si ricupera quindi semplicemente la nevralteina corrispondente all'acido etossifenilamidometansolfonico.

Il prodotto cristallizza dall'acqua in lamelline bianche lucenti poco solubili in acqua, più solubili in alcool e fonde, decomponendosi, a 137° C., colorandosi intensamente in giallo.

Sostanza gialla ($C_{18}H_{18}N_2O_2S$) p. f. 192-193° C.

Si ottiene, riscaldando per un'ora circa, l'etossifenilamidometansolfonato di fenetidina a 150-160° C.; la massa fusa assume gradatamente un colore giallo sempre più intenso ed una consistenza più densa emettendo vapore d'acqua, anidride solforosa e vapori di fenetidina e di metilfenetidina. La massa polverizzata viene estratta ripe-

tutamente con acqua calda, poi con acqua acidulata con HCl ed il residuo cristallizzato dal benzolo, il quale abbandona col raffreddamento una massa di bellissimi aghi di colore giallo limone di carattere inerte, insolubili nell'acqua, negli acidi, negli alcali, pochissimo solubili in alcool, abbastanza solubili in benzolo bollente e che fondono a 192-193°C. Continuando a riscaldare più forte si ha decomposizione e svolgimento di idrogeno solforato. Questa sostanza è identica a quella ottenuta con scarso rendimento dall' acido nevralteinico già citata.

Analisi:

Gr. 0,2161 di sostanza diedero gr. 0,1591 di $BaSO_4$; gr. 0,2013 di sostanza diedero 16 cc. di N, T 27° e h 756 mm.; gr. 0,2084 di sostanza diedero 16,38 cc. di N, T 27° e h 758 mm.

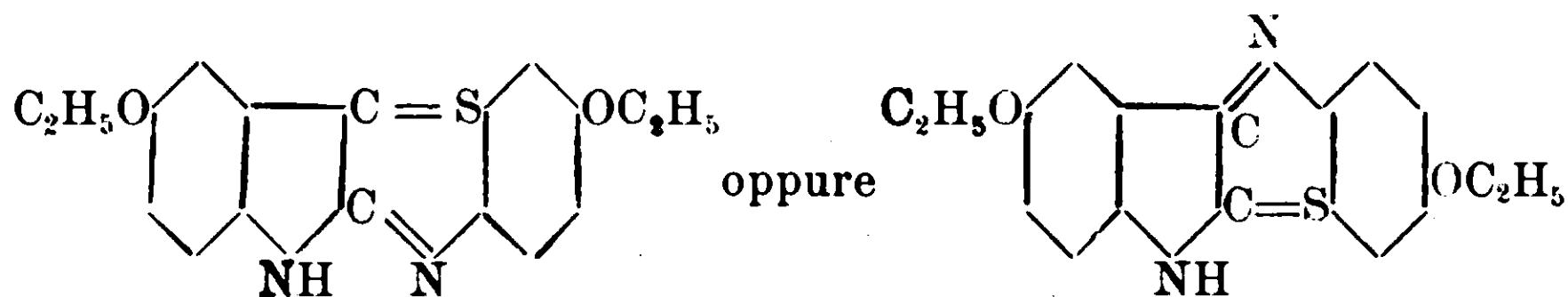
	Zolfo	Azoto
Trovato	10,1 %	8.88-8,80 %
Calcolato per $C_{18}H_{18}N_2O_2S$	10,14 %	8,86 %

Si può esprimere la formazione di questa sostanza dall' acido p-etossifenilamidometansolfonico con la reazione seguente:

$$2C_9H_{13}O_4NS = C_{18}H_{18}N_2O_2S + H_2O + SO_2.$$

La formola $C_{18}H_{18}N_2O_2S$ non è basata solo sui risultati analitici sovracitati, bensì su considerazioni derivate dall'analisi di un composto analogo ossigenato che verrà descritto in un'altra Nota.

Alcune prove per chiarire la costituzione del composto solforato non diedero in modo diretto risultati soddisfacenti e furono abbandonate per dare la precedenza a ricerche su altri derivati della nevralteina. Ritengo tuttavia che si potrebbe, e ciò in base ad altre ricerche che verranno presto pubblicate, attribuire al composto giallo solforato una formola del tipo

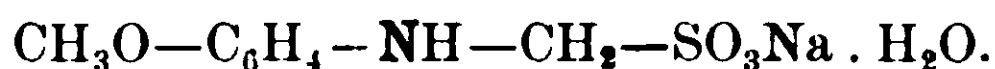
C_2H_5O — C = S — OC_2H_5 ; C ; NH ; N   oppure C_2H_5O — N ; C ; C=S ; OC_2H_5 ; NH

e siano similmente costituiti i composti analoghi, pure colorati in giallo, derivanti dalla paratoluidina e dalla paranisidina ecc., rap-

presentanti di una classe di sostanze che si potrebbe convenire di denominare tioindamidine per ricordare in qualche modo costituenti e gruppi; nel caso presente il composto derivato dalla nevralteina si potrebbe chiamare brevemente para-fenetidina-tioindamidin-para fenetidina.

È in ogni modo interessante la formazione di tali composti dai fenilamidometansolfonati e la fissazione nella molecola di zolfo. proveniente unicamente da radicali SO_3H, mediante riscaldamento a temperatura relativamente poco elevata,

Prima di riferire sull'azione di reagenti sulla nevralteina, descriverò alcuni omologhi da me preparati ed ancora inediti:

Para metossifenilamidometansolfonato di sodio

$$CH_3O-C_6H_4-NH-CH_2-SO_3Na \,.\, H_2O.$$

Si ottiene analogamente alla nevralteina suddescritta dalla para anisidina, formaldeide e bisolfito; cristallizza dall'acqua in lamelle bianche splendenti, è sensibilmente più solubile del composto corrispondente della p-fenetidina. L'analisi diede i risultati reguenti:

Sostanza gr. 0,5000 diedero acqua gr. 0,0375; sostanza gr. 0,2036 diedero cc. 10,0 di N, T 23° C., h 748 mm.

	Acqua	Azoto
Trovato	7,5 %	5,57 %
Calcolato per $C_8H_{10}O_3N\,S\,Na \,.\, H_2O$	7, %	5,45 %

Para clorofenilamidometansolfonato di sodio

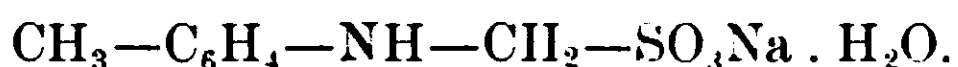
$$p.\ Cl \,.\, C_6H_4-NH-CH_2-SO_3Na \,.\, H_2O.$$

Si ottiene come i precedenti. Squamette bianche lucenti talcose al tatto, solubilità minore di quella della nevralteina. — Analisi:

Sostanza gr. 0,5005 diedero gr. 0,0353 d'acqua; sostanza gr. 0,1909 diedero cc. 9,8 di N, T 24° C., h 748 mm.

	Acqua	Azoto
Trovato	7,05 %	5,80 %
Calcolato per $C_7H_7O_3O\,Cl\,S\,Na \,.\, H_2O$	6,88 %	5,75 %

p. metilfenilamidometansolfonato di sodio

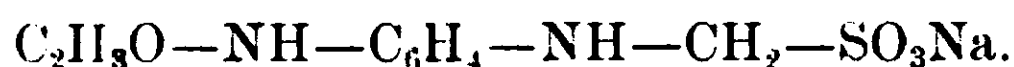
$CH_3-C_6H_4-NH-CH_2-SO_3Na . H_2O$.

Questo prodotto fu già preparato da Bucherer e Schwalbe, ma questi autori analizzarono sempre i prodotti essiccati nella stufa e non segnalano quindi acqua di cristallizzazione. Come per i composti precedenti, è di una molecola. — L'analisi fornì per:

Sostanza gr. 1,4087, acqua gr. 0,1073; sostanza gr. 0,1420: cc. 7,2 N a 22° e 756 mm.

	Acqua	Azoto
Trovato	7,62 %	5,83 %
Calcolato per $C_8H_{10}O_3N S Na . H_2O$	7,47 %	5,80 %

Controllato anche il derivato amidometansolfonato sodico dell'anilina, trovai 8,05 d'acqua (calcolato 7,9 % per una molecola). Si può quindi affermare che i fenilamidometansolfonati di sodio preparati da Bucherer e Knövenhagel da varie amine come ortoluidina, xilidina, ortoanisidina. α,β naftilamina, ortocloranilina, benchè gli autori non accennino alla presenza di acqua di cristallizzazione, la contengono realmente, dato che la formaldeide e il bisolfito sono adoperati in soluzione acquosa.

Para acetilamidofenilamidometansolfonato di sodio

$C_2H_3O-NH-C_6H_4-NH-CH_2-SO_3Na$.

Si ottiene analogamente ai composti già descritti con paramidoacetilanilide, formaldeide e bisolfito, senonchè occorre concentrare la soluzione a piccolo volume per isolare il prodotto, dato la sua grande solubilità anche in acqua fredda. Cristalli bianchi lucenti, molto solubili anche in acquà fredda, facilmente solubili in alcool. Il p-acetilamidofenilamidometansolfonato sodico cristallizzato dall' acqua non contiene acqua di cristallizzazione. Una determinazione d'azoto diede.

Sostanza gr. 0,1998, cc. 18,9 N a 26° e 748 mm.

	Azoto
Trovato	10.62 %
Calcolato per $C'_9H_{11} N_2O_4 S Na$	16,52 %

L'acido libero fonde a 153-154° C., decomponendosi.

Azobenzolamidometansolfonato sodico.

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5 . NH{-}CH_2{-}SO_3Na . H_2O$$

Si ottiene dall'amidoazobenzolo. formaldeide e bisolfito come per i composti precedenti. Cristallizza in pagliette lucenti di color arancio, è pochissimo solubile in acqua dando soluzioni d' un giallo intenso che l'aggiunta di acido fanno volgere al rosso precipitando subito in cristalli microscopici l'acido libero di colore rosso porporino.

L'analisi diede:

Sostanza gr. 0,7665, gr. 0,0452 d'acqua; sostanza gr. 0,1982, cc. 24,2 di azoto a 27° e 751 mm.

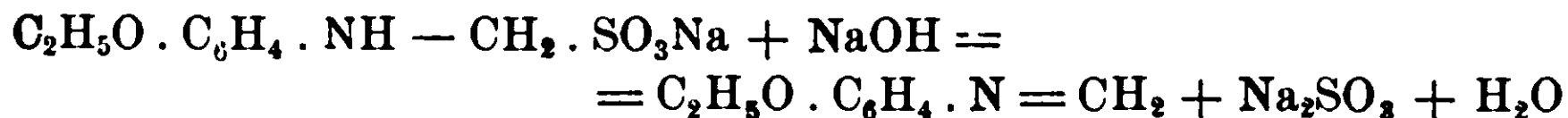
	Acqua	Azoto
Trovato	5,89 %	13,73 %
Calcolato	5,43 %	13,43 %

Anche questo composto, nonchè il composto analogo derivato dall'amidoazotoluolo del P. F. 100° a scopo di applicazione farmaceutica, si comportano col cianuro di potassio in modo normale dando i nitrili corrispondenti i quali danno l'amide e la tioamide, bellissimi composti che non furono per altro analizzati.

Azione degli alcali e degli acidi sul p.etossifenilamidometansolfonato sodico

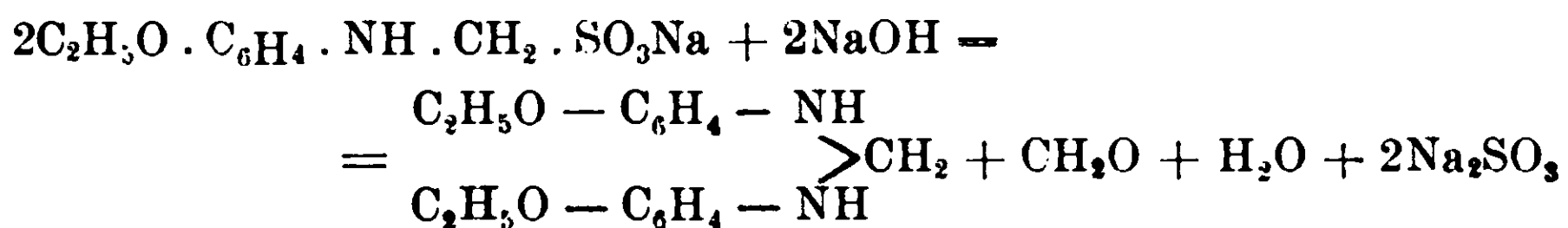
Nota di R. LEPETIT.

La presente Nota, in dipendenza dalla precedente, ha origine da un tentativo di preparazione deil'anidroformofenetidina, ancora sconosciuta, partendo dalla supposizione che la soda caustica potesse agire sulla nevralteina nel senso dell'equazione

$$C_2H_5O . C_6H_4 . NH - CH_2 . SO_3Na + NaOH = C_2H_5O . C_6H_4 . N = CH_2 + Na_2SO_3 + H_2O$$

dato che partendo dalla p.fenetidina il Bischoff ottenne con formaldeide solo la metilene di parafenetidina, mentre da altre amine si ottiene, in analoghe condizioni, l'anidroformamina e talora un miscuglio di questa con la diimide.

Si è verificato invece che non solo si ottiene coll'etossifenilamidometansolfonato sodico unicamente la diimide secondo l'equazione:

$$2C_2H_5O . C_6H_4 . NH . CH_2 . SO_3Na + 2NaOH =$$

$$= \begin{matrix} C_2H_5O - C_6H_4 - NH \\ C_2H_5O - C_6H_4 - NH \end{matrix} > CH_2 + CH_2O + H_2O + 2Na_2SO_3$$

in modo quantitativo, ma che con altri arilamidometansolfonati la reazione ha luogo nel medesimo modo per cui il trattamento dei medesimi con soda caustica diluita costituisce un interessante metodo di facile preparazione generale delle diimidi. Notisi che partendo da arilamidometansolfonati ben puri si ha di primo acchito una diimide pura, mentre per ricristillizzazione di queste sostanze piuttosto delicate, il punto di fusione dapprima esatto si abbassa per decomposizioni facili a verificarsi.

Citerò, a titolo di esempio, la preparazione della metilendiimide della para fenetidina: 53 gr. di nevralteina vengono disciolti in 500 cc. d'acqua calda e la soluzione si lascia raffreddare a 30-35° C., si aggiunge una soluzione di 10 gr. di soda caustica in 50 cc. di acqua e si osserva, dopo alcuni minuti, eventualmente riscaldando a 60–70° C., un intorbimento del liquido e la separazione di goccioline oleose che si depongono. Si lavano alcune volte nell'imbuto separatore con acqua tiepida e si ottiene col raffreddamento una massa cristallina di più di 27 gr. della diimide (calcolato 28,6) fondente a 89° C. come la diimide preparata da Bischoff.

Trattando la diimide con anidride acetica si ottiene con un buon rendimento della fenacetina caratterizzata dal punto di fusione e dalle reazioni.

Azione degli acidi sul p.etossifenilamidometansolfonato sodico.

Come fu già detto, da una soluzione di p.etossifenilamidometansolfonato sodico si ottiene l'acido libero aggiungendo a freddo con precauzione dell'acido cloridrico diluito in leggero eccesso. Se invece si riscalda, i cristalli si disciolgono e si nota dopo qualche tempo, specialmente all'ebollizione, uno svolgimenro di anidride solforosa e poi di formaldeide, mentre il liquido acquista gradatamente un co-

lore rosso più o meno intenso ed abbandona col raffreddamento una sostanza cristallina leggermente colorata in viola. Il liquido, che contiene cloridrato di fenetidina, acquista un sapore amaro pronunciato e produce abbastanza rapidamente un senso di anestesia sulla lingua, che persiste durante mezz'ora e più. Raccogliendo il precipitato viola e purificandolo ottenni una sostanza che cristallizza dall'acqua bollente in aghi bianchi lucenti leggermente giallognoli e rappresenta il cloridrato di una base di proprietà anestetiche che fonde a 140° C. e non contiene più solfo.

Bollendo l'acido libero per se stesso con acqua si svolgono SO_2 e HCOH; il liquido rimane poco colorato in giallo e col raffreddamento si separano sostanze resinose ed una sostanza cristallina in aghi bianchi leggermente paglierini contenente ancora zolfo.

Tale sostanza ricristallizzata dall'alcool bollente si ottiene in aghetti bianchi che fondono a 160-161° C., insolubili in benzolo e benzina, poco in etere acetico e pochissimo in acqua bollente [1]. Anche questa sostanza ha un'azione anestetica pronunciata e abbastanza duratura.

L'analisi diede: Sostanza gr. 0,4277, $BaSO_4$ gr. 0,1920: sostanza gr. 0,5106, $BaSO_4$ gr. 0,2336; sostanza gr. 0,1776, 13 cc. N a 20° C. e 752 mm.

Sostanza gr. 0,2010, 14.3 cc. N a 20° C. e 752 mm. Sostanza gr. 0,1949, gr. 0,4368 CO_2 e gr. 0,1114 H_2O.

	S	N	C	H
Trovato	6,16 %	8,32 %	61,12 %	6,39 %
»	6,28 %	8,14 %	—	—
Calcolato per $C_{27}H_{33}O_6N_3S$	6,30 %	7,97 %	61,44 %	6,30 %

[1] Ricorderò qui il brevetto germanico D R P 148.760 della Ditta Geigy per la preparazione di acidi monometildiamidoarilmetansolfonici mediante il trattamento a caldo di basi aromatiche a posizione para libera con acido solforoso e formaldeide per cui si ottengono sostanze del tipo

$$NH_2 . R . CH_2R . NH . CH_2 . SO_3H$$

da due molecole di una sostanza $RNH . CH_2 . SO_3H$. Nel caso del derivato metansolfonico della fenetidina dove la posizione dell'NH_2 è occupata dall'etossile, la trasposizione con formazione di un derivato del difenilmetano non può aver luogo nel senso del brevetto sovracitato.

Con alcali si preeipita una base fusibile a 140° identica con quella testè descritta. Questa sostanza venne pure ottenuta aggiungendo 1 mol. di acido etossifenilamidometansolfonico ad una soluzione alcoolica di una mol. della predetta base del P. F. 140° C. ciò che permette di stabilirne in modo certo la natura e di formularla così:

$$C_2H_5O\,.\,C_6H_4 - NHCH_2\,.\,SO_3H - C_{18}H_{20}O_2N_2$$

ossia quale para etossifenilamidometansolfonato della base del punto di fusione 140° C. per la quale dirò, anticipando, fu trovata la formola $C_{18}H_{20}O_2N_2$.

Lo studio della base di questo composto verrà pubblicato in altra Nota in collaborazione col dott. Maimeri che mi è grato di ringraziare per il suo valido aiuto in queste ricerche.

Sopra il nero di nitrosopirrolo.

Nota di A. ANGELI e GUIDO CUSMANO.

In due lavori pubblicati recentemente nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei [1] venne dimostrato che il pirrolo, ossidato nelle opportune condizioni, fornisce con grande facilità un prodotto intensamente colorato, che chiamammo *nero di pirrolo*, i caratteri ed il comportamento del quale presentano una sorprendente analogia con alcune melanine naturali. Ma nel corso delle nostre ricerche abbiamo avuto occasione di osservare che il pirrolo stesso, anche per azione di altri reattivi può dare origine a prodotti molto colorati, che però nella loro composizione differiscono naturalmente dal precedente; ma siccome la differenza di composizione non esclude eventuali analogie di struttura, così noi abbiamo giudicato opportuno di prendere in esame anche queste sostanze, giacchè dal loro studio si potranno avere nuovi dati i quali contribuiranno a loro volta a stabilire la costituzione del nero di pirrolo stesso.

[1] Rendiconti Acc. Lincei (1915), vol. XXIV, sem. 2°, pag. 3; (1916), vol. XXV, sem. 1°, pag. 761. Gazzetta chimica, *46*, II, (1916), pag. 283.

Noi abbiamo iniziate le nostre esperienze dai prodotti che il pirrolo fornisce per azione dell'acido nitroso. Le prime esperienze, eseguite da coloro che ci hanno preceduti in questo campo; non hanno portato a nessuna conclusione; così nel trattato del Beilstein si trova solamente il dato che il pirrolo non fornisce una nitrosammina. Solo molto più tardi è stato dimostrato [1] che gli indoli per azione dell'acido nitroso, ovvero dei nitriti alcoolici, in presenza di etilato sodico, forniscono composti che si devono considerare come sali di *isonitrosoderivati:*

$$C_6H_4\langle \underset{N}{\overset{C:NOH}{\diamond}} \rangle CH$$

Successivamente si è potuto stabilire che anche i derivati del pirrolo ed il pirrolo stesso danno prodotti perfettamente analoghi ed ai quali perciò si deve attribuire la stessa costituzione. Nel caso degli indoli, dai sali così ottenuti per azione di acidi deboli (acetico, carbonico, borico) facilmente si possono avere i composti allo stato libero; alcuni sono stabilissimi, come quello p. es. che deriva dal solito fenilindolo; altri invece sono più o meno alterabili; lo stesso vale per i corrispondenti derivati ottenuti dai pirroli, dei quali quelli contenenti gruppi fenilici sono assai stabili, mentre invece quelli che derivano da pirroli sostituiti con radicali alifatici si alterano con grande facilità; alcuni anzi quando si cerca di metterli in libertà dai loro sali, si colorano fugacemente in *verde* e poi tosto si decompongono in modo profondo. La comparsa di questa colorazione verde, che in certe condizioni si può osservare anche nel caso del derivato dell'α-metilindolo, accenna che senza dubbio in una prima fase l'ossima passa per la forma del vero nitrosoderivato:

NOH ... N   NO ... NH

Nel caso del sale sodico dell'isonitrosopirrolo, quando si cerca di avere il prodotto allo stato libero. la trasformazione successiva si

[1] Angeli, Memorie Lincei (1911), pag. 437.

compie in modo così rapido che non è nemmeno dato di percepire la colorazione verde che si osserva in altri casi: infatti, quando si acidifica la soluzione acquosa del sale sodico dell'isonitrosopirrolo, il liquido giallo aranciato passa al bruno e poi si separa una polvere finissima, intensamente colorato in nero e che per brevità, anche per differenziarla dal prodotto descritto lo scorso anno, chiameremo *nero di nitrosopirrolo*.

Per ottenere questo nuovo prodotto, si parte da una soluzione acquosa del sale sodico del nitrosopirrolo, che si prepara nel miglior modo seguendo il metodo a suo tempo descritto, facendo reagire il nitrito di etile sopra una soluzione alcoolica di pirrolo, raffreddata con ghiaccio, in presenza di etilato sodico. Il pirolo da noi adoperato venne purificato per mezzo del sale potassico.

Nel domani, quando il liquido si è quasi tutto rappreso in una massa aranciata, cristallina, costituita dal sale sodico del nitrosopirrolo, si aggiunge un po' di acqua in modo da avere una soluzione limpida, che poi si estrae ripetutamente con etere allo scopo di esportare il pirrolo ed il nitrito alcoolico che eventualmente non hanno ancora reagito. Il liquido acquoso viene diluito con altra acqua e quindi sottoposto ad una corrente di anidride carbonica; il colore della soluzione, dapprima giallo aranciato, passa al bruno e poi si separa una polvere nera, finissima che viene raccolta su filtro e lavata molte volte con acqua [1].

Dal liquido acquoso da cui si è separata la polvere nera, per aggiunta di acido acetico, si ottiene un'altra quantità di prodotto. Anche l'etere che ha servito per le estrazioni, per aggiunta di poco acido solforico diluito, dopo qualche tempo fornisce ancora una polvere nera, che sembra però diversa dalle precedenti e che ancora non abbiamo esaminata.

Il prodotto così ottenuto è pressochè insolubile in tutti i solventi; si scioglie invece facilmente negli alcali e dalle soluzioni viene riprecipitato per azione degli acidi. Per l'analisi venne impiegato il prodotto ottenuto direttamente per azione dell'anidride carbonica e lavato a lungo con acqua. Una seconda combustione venne eseguita

[1] La stessa polvere nera si forma anche facendo reagire sul pirrolo il nitrito etilico ovvero l'acido nitroso.

sopra lo stesso prodotto bollito con alcool; in entrambi i casi la sostanza fu seccata a 100° fino a costanza di peso,

Il nero di nitrosopirrolo, a temperature elevate deflagra, ma senza fondere e nello stesso tempo si sviluppano vapori rossi; per questa ragione la combustione si deve eseguire con la maggiore cautela.

Sostanza lavata con acqua e seccata a 100°:

gr. 0,1787 diedero gr. 0,3319 di CO_2 e gr. 0,0582 di H_2O.

In 100 parti:

C	50,65
H	3,61

Sostanza esaurita con alcool bollente e seccata a 100°:

gr. 0,1422 diedero gr. 0,2620 di CO_2 e gr. 0,0437 di H_2O.

In 100 parti:

C	50,24
H	3,41

Data la proprietà della sostanza di decomporsi per azione del calore con sviluppo dei vapori rossi, lasciando indietro un residuo nero che abbrucia con grande difficoltà, prima che col metodo di Dumas abbiamo tentata una determinazione di azoto col metodo di Kjeldahl.

Gr. 0,1116 diedero gr. 0,03257 di azoto.

In 100 parti:

N	29,18

La composizione del prodotto si approssima per ciò a quella della formola più semplice:

$$(C_4H_3N_2O)_n$$

la quale richiede:

C	50,53
H	3,15
N	29,52

e poco differisce da quella del nitrosopirrolo di partenza:

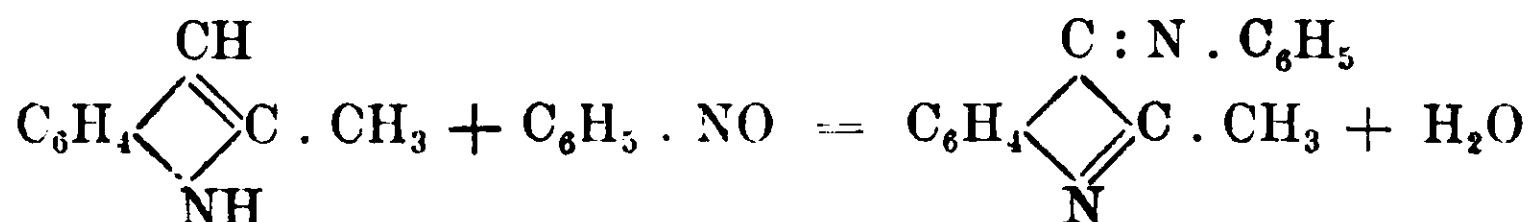
C	50,00
H	4,16
N	29,16

La sostanza, come si è detto, si scioglie facilmente negli alcali; tali soluzioni vengono immediatamente ossidate per azione del permanganato; per azione dei riducenti si scolorano e poi all'aria imbruniscono nuovamente.

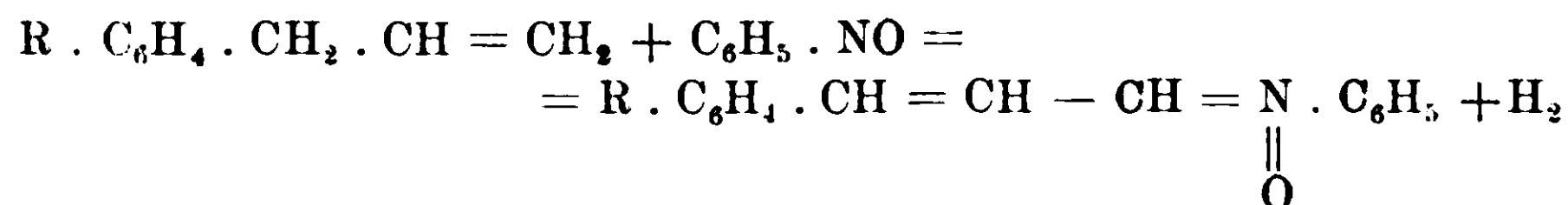
Le poche esperienze preliminari finora eseguite naturalmente sono ben lungi dal permetterci di fissare la costituzione del prodotto; senza dubbio si tratta di un polimero della forma più semplice prima riferita, il quale potrà anche contenere qualche atomo in più od in meno; un'idea della grandezza molecolare si potrà avere solamente dallo studio degli eteri ovvero dei sali.

Ma però fino da ora si può formarsi un criterio almeno approssimato sul modo più probabile secondo cui sono fra di loro congiunti i residui pirrolici

Come risulta da ricerche eseguite alcuni anni or sono [1], i veri nitrosoderivati reagiscono facilmente con gl'indoli ed anche coi pirroli; così p. es. metilindolo e nitrosobenzolo forniscono il prodotto:

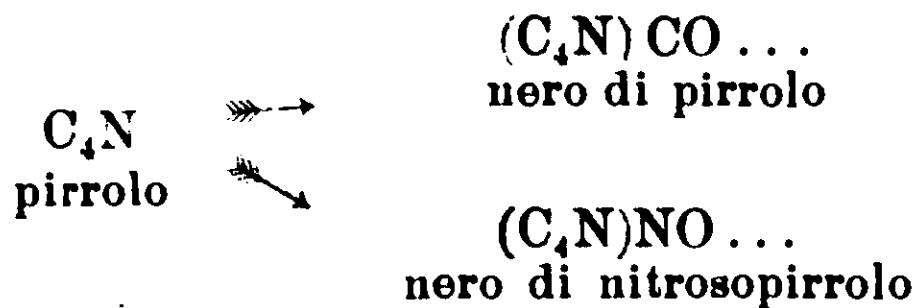
$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\NH\end{matrix}\rangle C\,.\,CH_3 + C_6H_5\,.\,NO = C_6H_4\langle\begin{matrix}C:N\,.\,C_6H_5\\N\end{matrix}\rangle C\,.\,CH_3 + H_2O$$

In questo caso il nitrosoderivato si comporta quindi in modo analogo all'acido nitroso; ma queste reazioni avvengono in mezzo alcalino e sono accompagnate da eliminazione di acqua: il processo non dà perciò l'immagine di quello che ci riguarda, il quale invece si approssima molto ad un altra reazione che si compie fra nitrosoderivati e composti non saturi e che è stata descritta alcuni anni or sono nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei [2].

Si è potuto, infatti, allora stabilire che il nitrosobenzolo reagisce con tutta facilità a freddo ed anche in soluzione molto diluita sopra i composti non saturi; così p. es. impiegando i composti aromatici a catena allilica si perviene nettamente ad eteri N — fenilici di ossime:

$$R\,.\,C_6H_4\,.\,CH_2\,.\,CH = CH_2 + C_6H_5\,.\,NO =$$
$$= R\,.\,C_6H_4\,.\,CH = CH - CH = \underset{\underset{O}{\parallel}}{N}\,.\,C_6H_5 + H_2$$

[1] Rendiconti Acc. Lincei (1908), voi. XVII, sem. 1°, pag. 697.
[2] Rendiconti Acc. Lincei (1910), voi. XIX, sem. 1°, pag. 650.

e l'idrogeno che si libera riduce una parte del nitrosobenzolo ad azossibenzolo. Come si vede in questa reazione l'ossigeno del nitrosobenzolo rimane a suo posto e nello stesso tempo avviene eliminazione di idrogeno. Il processo rassomiglia perciò a quello che si compie nella trasformazione del nitrosopirrolo in nero di nitrosopirrolo, sopratutto quando si pensi che il vero nitrosopirrolo oltre al gruppo — NO contiene anche i doppi legami; che d'altra parte il gruppo ≡ NO possa esercitare le funzioni del carbonile è stato posto in rilievo alcuni anni sono [1] da uno di noi e recentemente anche da Pfeiffer ed allievi. L'unione degli anelli pirrolici è perciò molto probabilmente effettuata da questi gruppi.

Perciò, sebbene non sia ancora nota la struttura del nero di pirrolo e quella del nero di nitrosopirrolo, e nemmeno la loro esatta composizione centesimale, tuttavia fino da ora si può porre in rilievo una analogia almeno approssimata che si riferisce alla loro formazione. Tenendo conto infatti di quanto è stato esposto nelle Note che riguardano il primo e di quanto si è detto ora per il secondo, limitandoci a considerare il carbonio e l'azoto pirrolici, avremo:

$$\underset{\text{pirrolo}}{C_4N} \begin{array}{l} \nearrow \ \underset{\text{nero di pirrolo}}{(C_4N)CO\ldots} \\ \searrow \ \underset{\text{nero di nitrosopirrolo}}{(C_4N)NO\ldots} \end{array}$$

Riprenderemo lo studio di questi prodotti appena le circostanze ce lo permetteranno.

[1] Rendiconti Acc. Lincei (1906), vol. XV, sem. 2°, pag. 761.

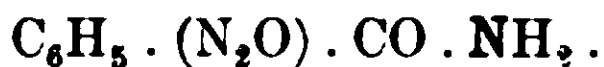
Sopra l'ossidazione della fenilazocarbonammide

Nota di A. ANGELI.

Nella Nota precedente, sopra gli acidi azocarbonici, ho accennato che l'ammide di Oscàr Widman [1]:

$$C_6H_5 . N = N . CO . NH_2$$

per ossidazione con acqua ossigenata in soluzione acetica, addiziona nettamente un atomo di ossigeno, come fanno tutti gli azoderivati, per dare un prodotto che probabilmente si doveva considerare come uno dei due azossicomposti corrispondenti alla forma:

$$C_6H_5 . (N_2O) . CO . NH_2 .$$

Le ulteriori esperienze che ho eseguite hanno dimostrato che la mia previsione era esatta.

Per preparare il nuovo prodotto, che rappresenta il primo derivato di un acido azossicarbonico:

$$C_6H_5 . (N_2O) . COOH$$

che finora si conosca, si sciolgono a caldo 8 gr. dell'ammide di Widman in 30 cc. di acido acetico ed alla soluzione così ottenuta si aggiungono 10 cc. di acqua ossigenata al 30 % (peridrol Merck). Il liquido, intensamente colorato in rosso-bruno, viene tenuto per circa una settimana alla temperatura di 40-45°, riscaldando il bagno dalle 8 del mattino alle 7 della sera. Dopo questo tempo la colorazione del liquido, che presenta ancora le reazioni dell'acido peracetico, ha diminuito notevolmente di intensità ed appare rosso aranciata. Per ricavare il prodotto che si è formato, si può versare il liquido in grandi vetri da orologio che si pongono nel vuoto, a temperatura ordinaria, sopra calce: il solvente si evapora e rimane indietro una massa cristallina giallognola.

Oppure si può versare il liquido in circa 200 cc. di acqua; si separa una massa cristallina aranciata, semisolida che viene raccolta su filtro e seccata nel vuoto; il liquido acquoso si estrae con etere

(1) Berliner Berichte, *28*, (1895). 1927.

e lo strato etereo si lava con carbonato sodico allo scopo di togliere la maggior parte dell'acido acetico. Non bisogna però impiegare eccesso di carbonato, perchè questo può decomporre il prodotto che sta sciolto. Per evaporazione del solvente si ottiene una nuova quantità di sostanza che si riunisce alla prima. Per la purificazione, il prodotto secco nel vuoto, viene bollito un paio di volte con poco benzolo, nel quale anche a caldo è poco solubile. In tal modo rimane sciolta nel benzolo una piccola quantità di un olio giallo, che ha odore di nitrobenzolo, che poi si rapprende in una massa cristallina che non ho ancora esaminato. Non è improbabile che sia costituito dal secondo isomero preveduto dalla teoria. Il prodotto rimasto insolubile in benzolo a freddo, si può ricristallizzare da acqua bollente, nella quale è abbastanza solubile, impiegando piccola quantità di nero animale, allo scopo di eliminare una traccia di resina che trattiene. Dopo un paio di ricristallizzazioni si ottengono magnifici aghi splendenti, lunghi qualche centimetro, lievemente colorati in bianco giallognolo. Fondono nettamente a 151°, con debole sviluppo gassoso. Il prodotto si può anche purificare da molto benzolo bollente; anche in questo caso si separa sotto forma di aghi che appariscono quasi bianchi, perchè più sottili, e che fondono alla stessa temperatura. Il prodotto è molto solubile in alcool ed acetone; poco solubile in etere a freddo.

La sostanza seccata nel vuoto diede all'analisi i seguenti numeri gr. 0'1135 di sostanza fornirono cc. 24,3 di azoto a 11° e 759 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_7N_3O_2$
N	25,70	25,45

La combustione deve venire eseguita con molta cautela perchè la sostanza cede con grande facilità la maggior parte del suo azoto quando le fiamme sono ancora molto lontane.

Il prodotto bollito con acido solforico al 25 % passa prima in soluzione e poi si decompone con forte sviluppo di azoto; nello stesso tempo si forma fenolo.

Evidentemente per tale trattamento l'ammide viene dapprima saponificata e l'acido fenilazossicarbonico che si forma:

$$C_6H_5 \, . \, (N_2O) \, . \, COOH$$

a caldo, perde anidride carbonica per dare solfato di fenildiazonio, che successivamente si decompone nel solito modo. All'acido solforico più diluito e bollente, presenta una maggiore resistenza, tanto che anche dopo riscaldamento prolungato di alcuni minuti, per raffreddamento ricristallizza in gran parte inalterata. Nell'acido solforico concentrato a freddo si scioglie con colorazione giallo-bruna, ma senza sviluppo gassoso. Dopo qualche tempo, per aggiunta di acqua il liquido presenta le reazioni dei sali di fenildiazonio.

La fenilazossicarbonammide è invece molto sensibile all'azione degli alcali ed anche dei carbonati alcalini.

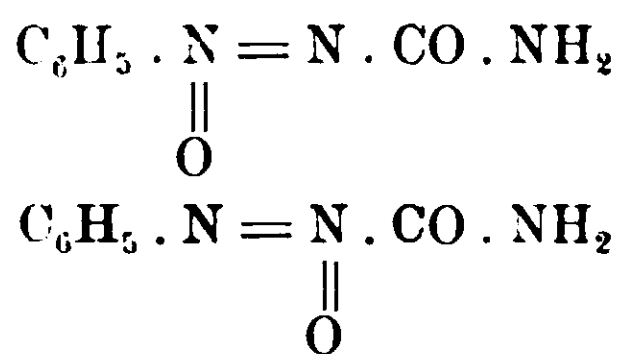
La soluzione acquosa, per ebollizione con β-naftolo, si mantiene incolora; ma se si aggiunge qualche goccia di carbanato sodico al liquido bollente, esso si colora immediatamente in in rosso scarlatto, in seguito a formazione di benzolazonaftolo. Lo stesso si cerilica per azione degli idrati alcalini. Aggiungendo all'ammide qualche goccia di potassa essa passa in soluzione; riscaldando il liquido si svolge ammoniaca [1].

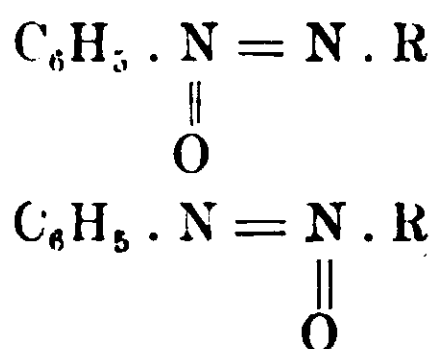
Dopo raffreddamento, la soluzione per trattamento con β naftolo fornisce immediatamente benzolazonaftolo purissimo. Versando sopra l'ammide potassa metilica, essa passa del pari in soluzione con lieve sviluppo gassoso; aggiungendo etere si separano cristalli gialli che con β-naftolo si comportano nell'identico modo.

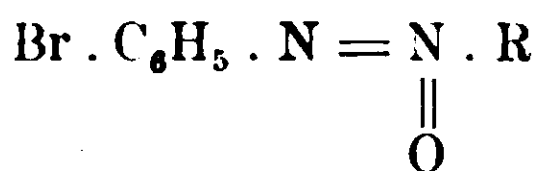
Che veramente si tratti dell'azossicomposto corrispondente all'ammide di Widman, viene provato dal fatto che per moderata riduzione il primo si può nuovamente trasformare nella seconda, come si dirà più avanti.

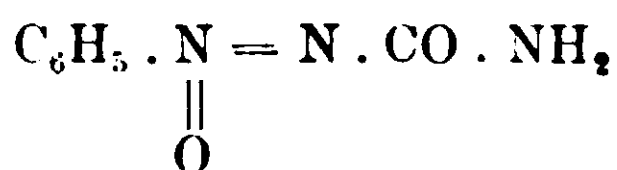
Siccomme la fenilizocarbonammide di partenza rappresenta un azoderivato asimmetrico, come ho dimostrato nei precedenti lavori, ad essa corrispondono due azossicomposti isomeri.

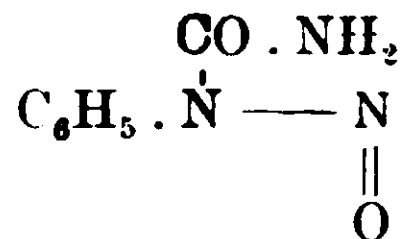
[1] È noto che anche l'ammide di Widman $C_6H_5 . N : N . CO . NH_2$ può dare sali; perciò è molto probabile che per azione della potassa a freddo anche l'azossiammide possa in una prima fase fornire un sale potassico: $C_6H_5 . (N_2O) . CO . NHK$, tanto che acidificando il liquido si ottiene l'ammide di partenza. Solamente per ulteriore azione dell'alcali, questa viene saponificato con formazione del sale dell'azossiacido.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . CO . NH_2 \\ C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . CO . NH_2 \end{array}$$

e per decidere quale delle due forme spetta al derivato da me ottenuto, sono ricorso al metodo che ho impiegato con buon successo in tutti i casi finora studiati e che consiste nello studiare il comportamento della sostanza, rispetto all'azione del bromo; come risulta infatti da tutte le esperienze eseguite, dei due isomeri:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . R \\ C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . R \end{array}$$

solamente il secondo per azione di questo metalloide, fornisce il *p*-bromoderivato:

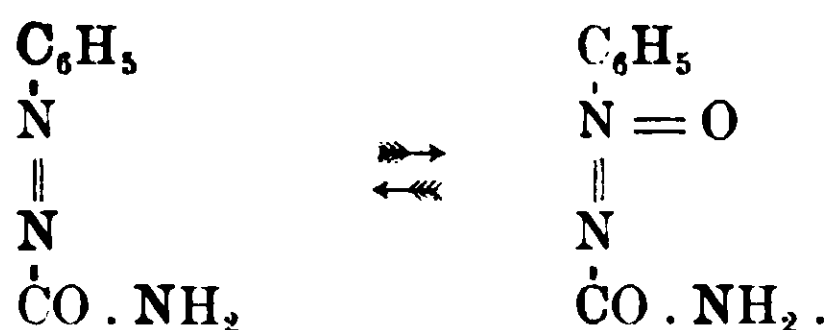
$$Br . C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . R$$

mentre invece il primo rimane inalterato. Ora, l'azossiammide da me preparata, trattata con bromo, senza impiego di solvente, a temperatura ordinaria, rimane indifferente all'azione dell'alogeno e perciò, delle due possibili, ad essa spetta la forma:

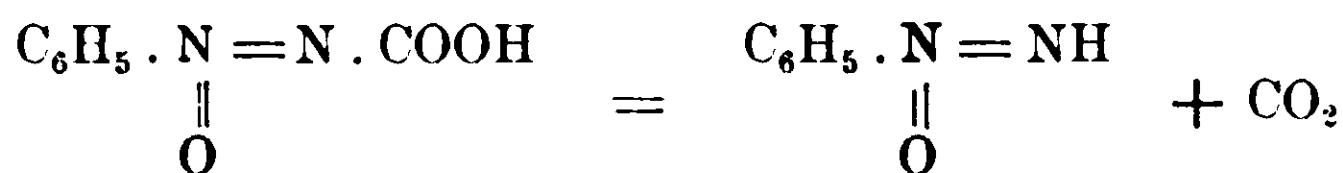
$$C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . CO . NH_2$$

Il composto, come si vede, è anche isomero con la nitrosammina della fenilurea:

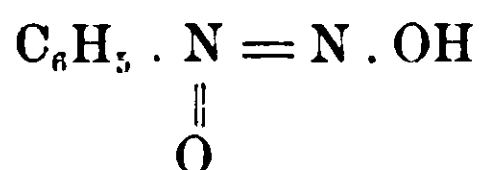
$$C_6H_5 . \overset{CO . NH_2}{\overset{|}{N}} — \underset{\underset{O}{\|}}{N}$$

preparata da Walther e Wlodkowski [1]; questa fonde a 95°, è molto alterabile e bollita con acqua fornisce facilmente azoto e fenolo. La fenilazossicarbonammide è molto stabile, e come si è detto, si purifica benissimo ricristallizzandola dall'acqua bollente.

[1] Journal f. pr. Chemie, (2). *59*, 282.

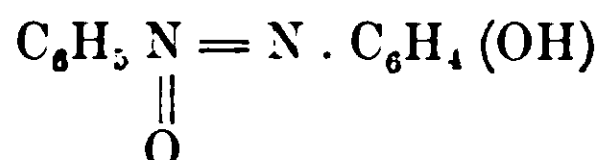
Per trasformare l'azossiammide nel prodotto di partenza, vale a dire nella fenilazocarbonammide di Widman, la si scioglie a freddo in etere; è necessario impiegare molto solvente data la sua piccola solubilità ed il liquido si versa sopra un po' di amalgama di alluminio. Si nota un lieve sviluppo d'idrogeno e quando la riduzione è compiuta, a temperatura ordinaria, si filtra il liquido incoloro nel quale si aggiunge poco per volta ossido di mercurio preparato di recente e secco. Le prime porzioni dell'ossido vengono prontamente ridotte e quando il giallo dell'ossido rimane persistente si filtra di nuovo e si evapora la soluzione che da incolora è diventata gialla. Rimane indietro una massa cristallina, di colore aranciato, che purificata dall'acqua bollente fonde nettamente a 114° e che possiede tutti i caratteri dell'ammide di Widman. Per riduzione dunque l'azossiderivato ha perduto nettamente l'atomo di ossigeno che si era addizionato per azione dell'acqua ossigenata all'ammide; questo fatto, che porta una nuova conferma alla formula di struttura da me assegnata alla sostanza, dimostra anche che la trasformazione è invertibile, ne senso rappresentato dallo schema:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ \| \\ N \\ | \\ CO.NH_2 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N=O \\ \| \\ N \\ | \\ CO.NH_2 . \end{array}$$

Per quanto riguarda la struttura dell'idrato del diazocomposto che in una prima fase si forma dall'azossiacido, in seguito a perdita di anidride carbonica, siccome la reazione non avviene in mezzo acido (e perciò in questo caso è da escludersi la formazione intermedia di un sale di fenildiazonio) ma bensì in soluzione alcalina, è naturale che una volta stabilita la costituzione dell'azossiderivato di partenza, si debba pensare alla forma di un imminonitrobenzolo:

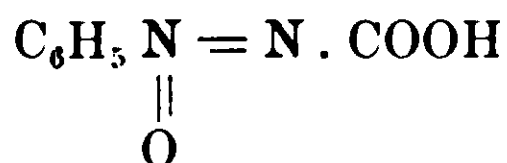
$$\begin{array}{l} C_6H_5.N=N.COOH \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; O \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.N=NH \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; O \end{array} + CO_2$$

perfettamente corrispondente a quella che io ho assegnata alla cosidetta nitrosofenilidrossilammina, da me ottenuta anche per azione dell'idrossilammina sul nitrobenzolo:

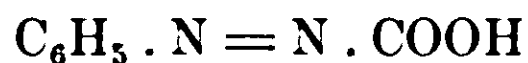
$$\begin{array}{l} C_6H_5.N=N.OH \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; O \end{array}$$

Ed è pure noto che un sale dell'idrato di diazobenzolo è stato preparato da Bamberger facendo reagire la sodioammide sul nitrobenzolo.

Ad una tale formola per un idrato di diazobenzolo ha accennato per la prima volta Kekule ed in seguito anche Eug. Bamberger, ed essa è resa probabile anche dallo studio dei prodotti di ossidazione dell'azossifenolo:

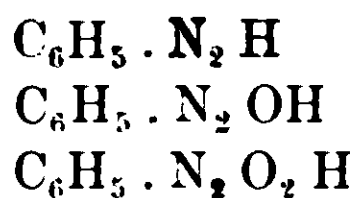
$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\parallel}}{N} = N . C_6H_4 (OH)$$

ed ai quali accennerò in una prossima pubblicazione.

Fin da ora dirò che i sali dell'acido:

$$C_6H_5\underset{\underset{O}{\parallel}}{N} = N . COOH$$

sono molto più stabili di quelli del corrispondente azoacido:

$$C_6H_5 . N = N . COOH$$

e che l'azossiacido stesso, sebbene molto alterabile, può esistere per qualche tempo anche allo stato libero.

Si vede che l'introduzione di un atomo di ossigeno aumenta la stabilità di questi prodotti, e ciò si verifica anche nella serie:

$$C_6H_5 . N_2 H$$
$$C_6H_5 . N_2 OH$$
$$C_6H_5 . N_2 O_2 H$$

la stabilità dei cui termini cresce con l'aumentare del numero degli atomi di ossigeno. Il primo si scinde immediatamente in benzolo ed azoto, come ha trovato Widman; gli idrati dei diazocomposti, come ha trovato Hantzsch, possono esistere allo stato libero, almeno per qualche tempo, in soluzione acquosa; i due composti corrispondenti al terzo termine, l'acido diazobenzolico e la nitrosofenilidrossilammina, sono invece entrambi stabili e ben definiti.

Le reazioni descritte in questa Nota permettono anche di chiarire alcune altre trasformazioni osservate da Eugenio Bamberger [1] e che egli non è riuscito a spiegare in modo soddisfacente.

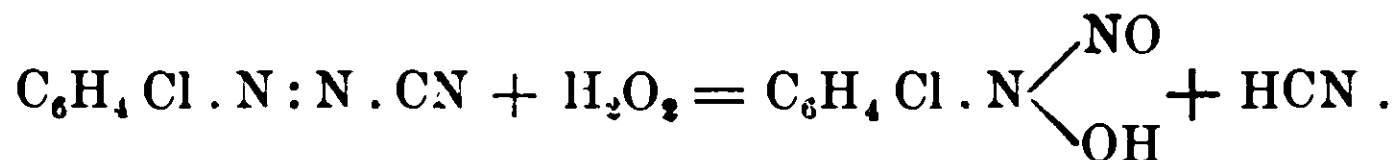
Egli ha trovato infatti che l'ossidazione del cianuro di p-clorodiazobenzolo con acqua ossigenata procede *in modo inaspettato* perchè

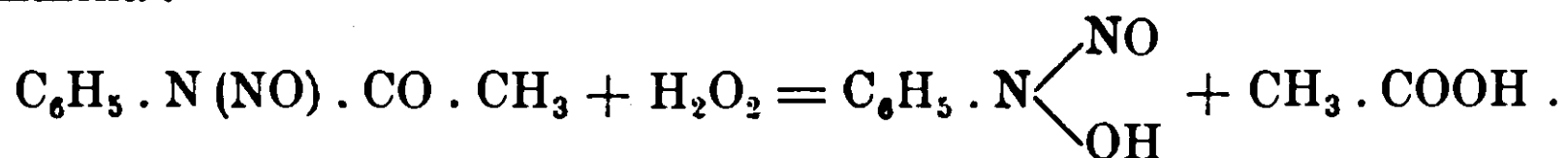
[1] Berliner Berichte, 42. (1912), 2054.

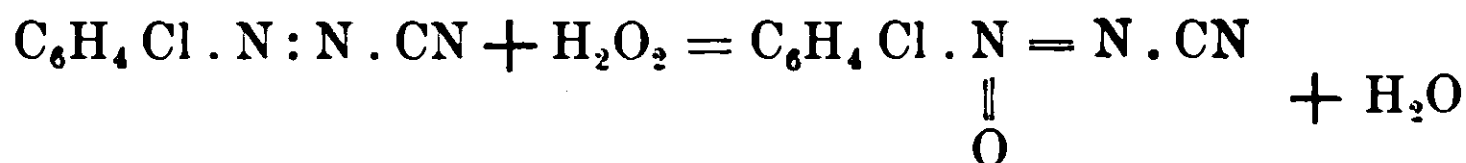
invece della clorofenilnitrammina si forma p-cloronitrosofenilidrossilammina, sebbene in non grande quantità, perchè la maggior parte si traforma nell'ammide:

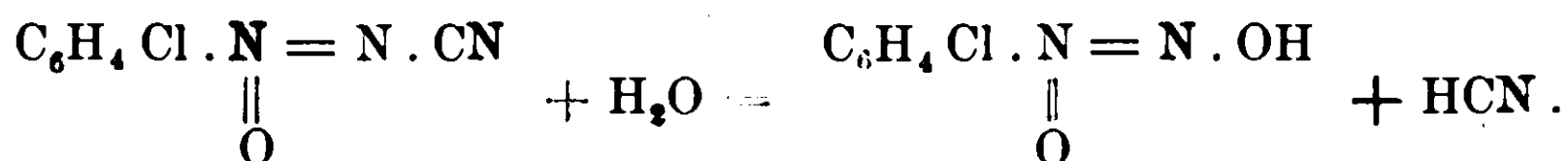
$$C_6H_4Cl . N : N . CO . NH_2 .$$

Questa ossidazione corrisponde, secondo Bamberger, all'eguaglianza:

$$C_6H_4Cl . N : N . CN + H_2O_2 = C_6H_4Cl . N\langle {NO \atop OH} + HCN .$$

Bamberger aggiunge inoltre che tale processo ricorda l'ossidazione che subisce anche la nitrosoacetanilide per l'azione dell'acqua ossigenata e che conduce del pari alla corrispondente nitrosoidrossilammina:

$$C_6H_5 . N(NO) . CO . CH_3 + H_2O_2 = C_6H_5 . N\langle {NO \atop OH} + CH_3 . COOH .$$

Si comprende subito che anche in questo caso Bamberger non ha veduto chiaro, e che invece le reazioni si spiegano nel miglior modo ammettendo che dal cianuro si formi in una prima fase l'azossicomposto:

$$C_6H_4Cl . N : N . CN + H_2O_2 = \underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_4Cl . N} = N . CN + H_2O$$

il quale viene successivamente idrolizzato con formazione di nitrosofenilidrossilammina alla quale, anche questa ragione, si deve assegnare la formola di struttura da me stabilita:

$$\underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_4Cl . N} = N . CN + H_2O = \underset{\overset{\|}{O}}{C_6H_4Cl . N} = N . OH + HCN .$$

Il Bamberger, senza tenere conto dei fatti sperimentali, preferisce a secondo che gli garba, l'una o l'altra forma per la nitrosofenilidrossilammina; così p. es. a pag. 2055 dello stesso lavoro si giova della mia formola quando riporta, tentando di farle passare come sue, alcune eguaglianze che io aveva stabilite alcuni anni prima di lui [1], sebbene egli sapesse perfettamente che sono mie, perchè più volte egli mi ha scritto in proposito.

Che poi non si debba ammettere che in una prima fase possa formarsi l'idrato del diazocomposto, lo si comprende dal fatto che in questo caso dovrebbe formarsi il corrispondente acido diazobenzolico.

[1] Rendiconti Acc. Lincei, vol. XIV (1905), 2° sem., pag. 658.

Sopra gli acidi azocarbonici

Nota di A. ANGELI.

Allo scopo di completare le mie ricerche e di porre maggiormente in rilievo le analogie di comportamento che si riscontrano fra i derivati dell'azoto e quelli dell'ossigeno, ho giudicato opportuno di iniziare una serie di esperienze anche sopra i derivati degli acidi azocarbonici:

$$R . N = N . COOH ,$$

dove R indica un residuo aromatico, e la conoscenza dei quali è dovuta ai bei studi di Oscar Widman [1].

Come è noto, Widman ha ottenute queste sostanze per ossidazione dei corrispondenti derivati idrazinici, e così ha potuto preparare gli eteri:

$$R . N = N . COOR$$

le ammidi:

$$R . N = N . CO . NH_2$$

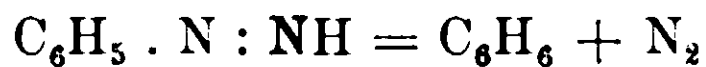
nonchè i sali:

$$R . N = N . COO Me$$

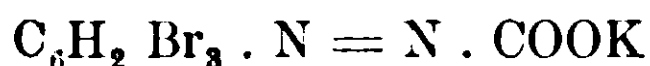
Gli acidi invece sono oltremodo instabili ed appena si pongono in libertà perdono una molecola di anidride carbonica, mentre la fenildiimmide che dovrebbe formarsi:

$$R . N : N . COOH = R . N : NH + CO_2$$

si decompone a sua volta per dare benzolo ed azoto:

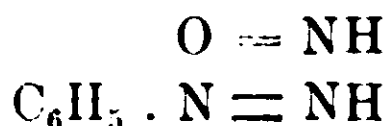
$$C_6H_5 . N : NH = C_6H_6 + N_2$$

assieme ad altri prodotti più o meno complicati.

Le ricerche di Widman hanno altresì posto in rilievo l'influenza che esercitano i sostituenti negativi sopra la stabilità di questi sali; ne risulta così, che il sale potasssico del tribromoderivato:

$$C_6H_2 Br_3 . N = N . COOK$$

[1] Berliner Berichte, *28* (1895), 1928.

è molto più stabile del sale non bromurato, ciò che è in pieno accordo col fatto della maggiore stabilità che, in generale, tali sostituenti imprimono ai composti diazoici.

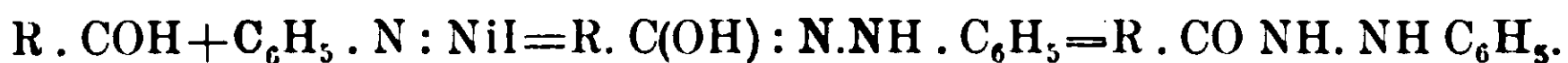
Rammentando le analogie fra i composti dell'azoto e quelli dell'ossigeno e sulle quali io ho avuto più volte occasione di riferire [1] apparisce subito che alla fenilildiimmide corrisponde quell'acido del pari instabilissimo dell'azoto e che io ho chiamato nitrossile:

$$O = NH$$
$$C_6H_5 \,.\, N = NH$$

la loro instabilità è dovuta alla enorme facoltà di reagire: se non vi sono presenti altre sostanze, reagiscono sopra se stessi e perciò quando si cerca di averli allo stato libero, si perviene solamente ai loro prodotti di decomposizione.

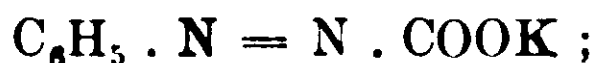
Però, l'analogia della loro forma, lascia subito prevedere che anche la fenildiimmide, sebbene instabilissima [2] dovrà presentare una serie di reazioni perfettamente analoghe a quelle che io ho potuto riscontrare per il nitrossile. Per quest'ultimo, una delle più caratteristiche, è la facilità con cui reagisce sopra le aldeidi per dare acidi idrossammici:

$$R \,.\, COH + NOH = R \,.\, C(OH) : NOH$$

ovvero anche sopra i nitrosoderivati, che nel loro comportamento molto rassomigliano alle aldeidi, e perciò era da aspettarsi che anche la fenildiimmide dovesse fare altrettanto per dare fenilidrazidi:

$$R \,.\, COH + C_6H_5 \,.\, N : NH = R.\, C(OH) : N.NH \,.\, C_6H_5 = R \,.\, CO\,NH.\,NH\,C_6H_5.$$

L'esperienza ha subito confermato anche questa previsione.

Finora io ho esperimentato solamente con le aldeidi aromatiche, la banzaldeide ed il piperonalio, ed ho trovato che in questi casi non è nemmeno necessario partire dal sale puro:

$$C_6H_5 \,.\, N = N \,.\, COOK\ ;$$

[1] Rendiconti Acc. Lincei (1910), 2. sem., pag. 99.

[2] Molto probabilmente saranno stabili i sali della fenildiimmide $C_6H_5 \,.\, N = NH$, che corrisponde al fenilacetilene $C_6H_5 \,.\, C \equiv CH$; per analogia sono da aspettarsi sali della diimmide, come fanno l'acqua ossigenata e l'acetilene:

$$\begin{matrix} OH & & NH & & CH \\ | & & \| & & \| \\ OH & & NH & & CH\,. \end{matrix}$$

si può impiegare il liquido che si ottiene saponificando l'ammide:

$$C_6H_5 . N = N . CO . NH_2$$

con poca potassa diluita, riscaldando lievemente in modo da avere soluzione limpida; la saponificazione dell'ammide si compie con grande rapidità e l'ammoniaca che si libera ed il lieve eccesso di potassa non ostacolano la reazione, almeno quando si impieghino aldeidi non facilmente alterabili dagli alcali, quali sono quelle aromatiche. Alla soluzione del sale così ottenuta si aggiunge la benzaldeide, in quantità un poco superiore alla calcolata e la quantità necessaria di alcool in modo da aver un liquido limpido ed omogeneo. Se per aggiunta di alcool si formassero due strati, allora bisogna aggiungere anche altra acqua. La soluzione, fortemente colorata in giallo aranciato, viene allora bollita a ricadere; si nota un lieve sviluppo gassoso e nello stesso tempo il liquido va scolorandosi; dopo qualche tempo si separano goccie giallognole che stanno e galla ed in una mezz'ora la reazione si può considerare finita.

Si evapora allora in capsula a b. m. per scacciare la maggior parte dell'alcool e per raffreddamento rimane una massa cristallina che viene raccolta su filtro alla pompa e lavata prima con acqua e poi con ligroina allo scopo di eliminare la benzaldeide che non ha reagito. Partendo da un grammo di ammide si ottiene così circa un grammo di sostanza greggia ma quasi pura; un rendimento come si vede, soddisfacente. Ricristallizzata una volta dall'alcool si ha in cristalli bianchissimi che fondono nettamente a 168° e con tutti gli altri caratteri della benzoilfenilidrazina:

$$C_6H_5 . NH . NH . CO . C_6H_5 .$$

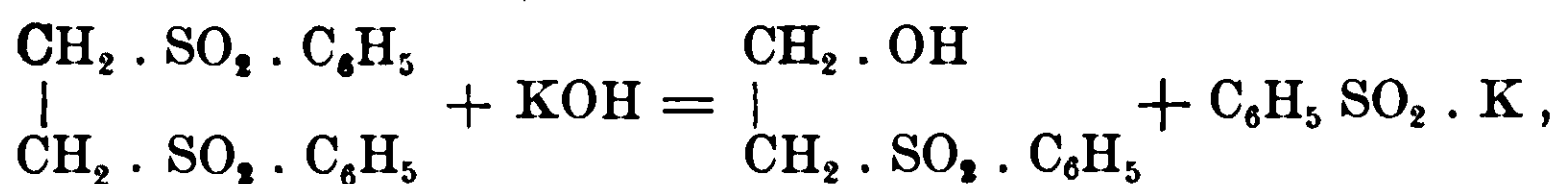
Con l'acetone invece non si ottengono prodotti carratteristici: sembrano quelli che fornisce lo stesso acido fenilazocarbonico, assieme a quelli che eventualmente può dare l'acetone con i derivati di scissione della fenildiimmide: probabilmente piccole quantità di acetonfenilidrazone.

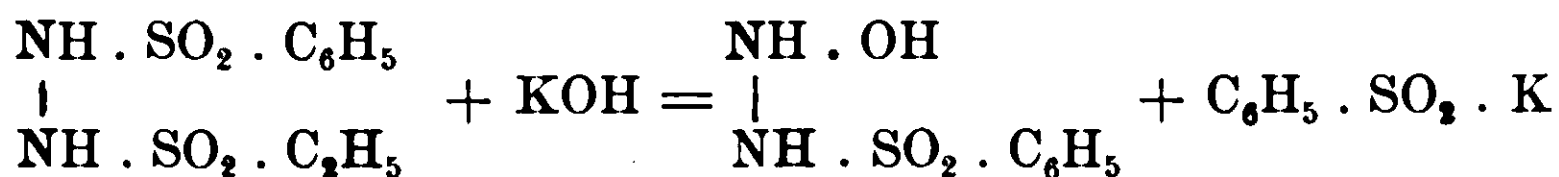
Questa reazione presenta una certa analogia con altre che io ho descritte in questi ultimi anni e che riguardano le scissioni dei derivati benzolsolfonici della fenilidrazina e dell'idrazina stessa [1]; queste

[1] Rendiconti Acc. Lincei (1915), 1° sem., pag. 1093.

sostanze cedono, per azione degli alcali, con grande facilità acido benzosolfinico per dare residui che reagiscono immediatamente sulle aldeidi, ovvero sui nitrosoderivati; ma in questi ultimi casi è difficile poter decidere se si tratti di una scissione dovuta ad eliminazione diretta di acido benzolsolfinico, ovvero ad un processo di idrolisi, con formazione intermedia di un derivato ossidrilato dall'idrazina, come ammette anche F. Raschig.

Quest'ultimo modo di concepire la reazione presenterebbe d'altra parte una perfetta analogia con la scissione studiata da R. Otto e J. Tröger nel caso dell'etildifenilsulfone [1].

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_2 . C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_6H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_6H_5 \end{array} + C_6H_5 SO_2 . K ,$$

con l'altra alla quale io ho accennato due anni or sono:

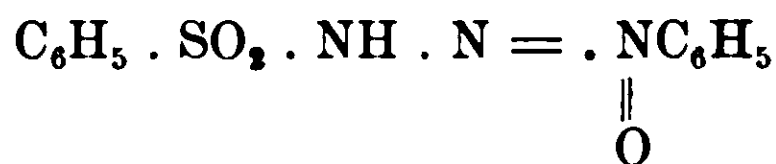
$$\begin{array}{l} NH . SO_2 . C_6H_5 \\ | \\ NH . SO_2 . C_6H_5 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} NH . OH \\ | \\ NH . SO_2 . C_6H_5 \end{array} + C_6H_5 . SO_2 . K$$

nella quale il termine instabile:

$$C_6H_5 . SO_2 . NH . NH . OH$$

ovvero quello contenente una molecola di acqua in meno:

$$C_6H_5 . SO_2 . N = NH$$

può addizionarsi nettamente p. es. al nitrosobenzolo per dare il prodotto:

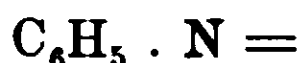
$$C_6H_5 . SO_2 . NH . N = . \underset{\underset{O}{\|}}{N}C_6H_5$$

I sali di Widman reagiscono anche con i nitrosoderivati; con i composti che cedono nitrossile dànno fenilazide, e questo fatto porta una nuova conferma alla formola di costituzione che io ho attribuito a quest'ultima sostanza [2].

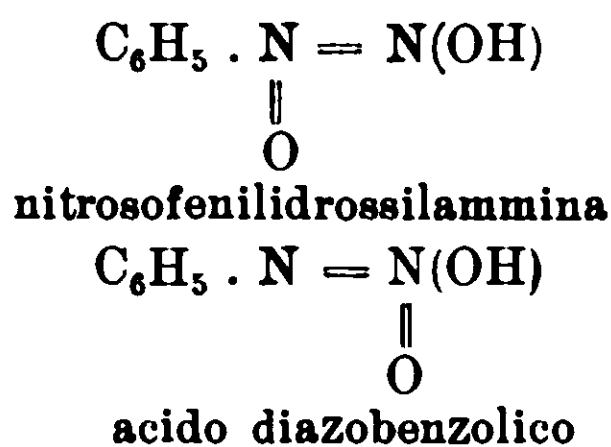
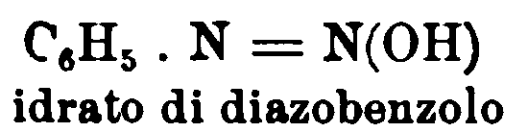
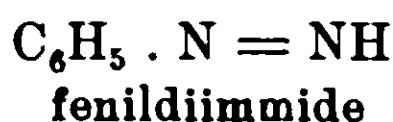
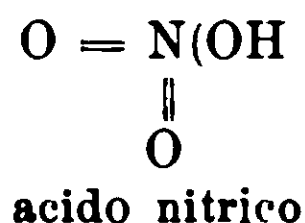
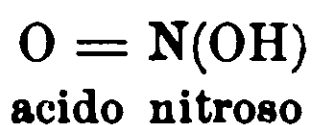
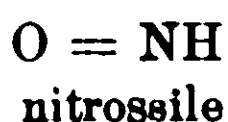
$$C_6H_5 . N : NH + O : NH = C_6H_5 . N : N . NH(OH) = C_6H_5 . N : N : N + H_2O$$

Le reazioni descritte permettono di porre in rilievo le analogie di comportamento che presentano i composti dell'ossigeno e dell'a-

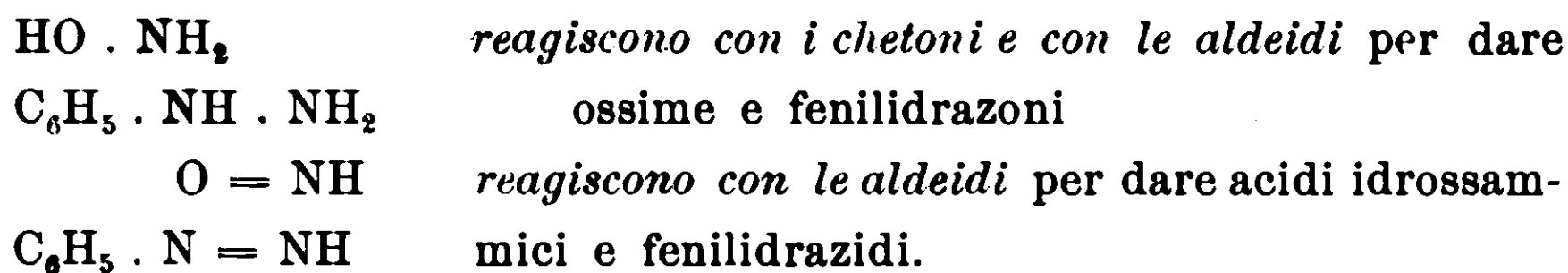
(1) Berliner Berichte, *26* (1893), pag. 944.
(2) Cfr. J. Thiele, Berliner Berichte, *44* (1911), pag. 3336.

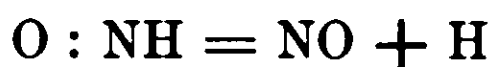
zoto e sopratutto i derivati della fenilidrazina (e dell'idrazina stessa) e quelli deil'idrossilammina e dei loro successivi prodotti di ossidazione: tutti differiscono gli uni dagli altri per il fatto che nei derivati della fenilidrazina il residuo:

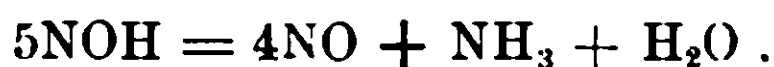
$$C_6H_5 . N =$$

sostituisce l'atomo di ossigeno nei derivati dell'idrossilammina:

$HO . NH_2$ idrossilammina	$C_6H_5 . NH . NH_2$ fenildrazina
$O = NH$ nitrossile	$C_6H_5 . N = NH$ fenildiimmide
$O = N(OH)$ acido nitroso	$C_6H_5 . N = N(OH)$ idrato di diazobenzolo
$O = N(OH) = O$ acido nitrico	$C_6H_5 . N(= O) = N(OH)$ nitrosofenilidrossilammina $C_6H_5 . N = N(OH) = O$ acido diazobenzolico

Queste analogie di struttura sono in perfetta armonia con la rassomiglianza del loro comportamento, come meglio risulta dai seguenti schemi, nei quali sono accennate solamente le reazioni principali e tipiche:

$HO . NH_2$, $C_6H_5 . NH . NH_2$ *reagiscono con i chetoni e con le aldeidi* per dare ossime e fenilidrazoni

$O = NH$, $C_6H_5 . N = NH$ *reagiscono con le aldeidi* per dare acidi idrossammici e fenilidrazidi.

Inoltre il nitrossile, come hanno trovato O. Baudisch ed Ervin Meyer [1] può scindersi nel seguente modo:

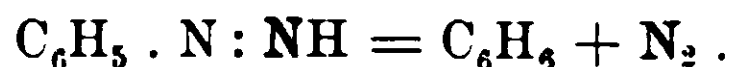
$$O : NH = NO + H$$

e l'idrogeno che si libera riduce in una seconda fase una parte dei biossido di azoto ad ammoniaca, dimodochè la reazione finale si potrà anche scrivere:

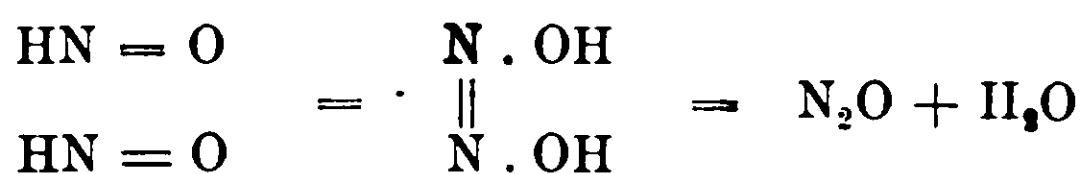
$$5NOH = 4NO + NH_3 + H_2O .$$

[1] Berliner Berichte, *46* (1913), pp. 117 e 120.

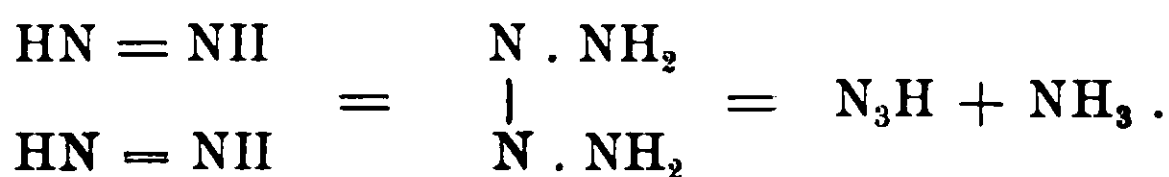
Come si vede si tratta di un processo correlativo di ossidazione e riduzione analogo p. es. alla trasformazione degli ipocloriti in clorati e cloruri:

$$3ClOH = HClO_3 + 2HCl .$$

Anche la fenildiimmide, come ha trovato Widman, può subire la scissione molto semplice:

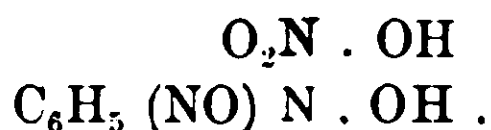
$$C_6H_5 . N : NH = C_6H_6 + N_2 .$$

Inoltre il nitrossile può polimerizzarsi per dare acido iponitroso e successivamente protossido di azoto:

$$\begin{matrix} HN = O \\ HN = O \end{matrix} = \begin{matrix} N . OH \\ \| \\ N . OH \end{matrix} = N_2O + H_2O$$

ed a suo tempo io ho dimostrato che anche il termine N_2H_2 può subire una decomposizione che si spiega nell'identico modo:

$$\begin{matrix} HN = NH \\ HN = NH \end{matrix} = \begin{matrix} N . NH_2 \\ | \\ N . NH_2 \end{matrix} = N_3H + NH_3 .$$

Della mia ipotesi si sono in seguilo giovati anche O. Diels e M. Paquin ([1]) per spiegare nel miglior modo altre scissioni analoghe che essi hanno osservato nel caso di alcuni derivati dall'acido azodicarbonico. Che anche la fenildiimmide possa in parte comportarsi in modo analogo, lo si desume dal fatto che oltre benzolo ed azoto essa può fornire azobenzolo, feniiidrazina ecc. Senza dubbio fra i prodotti di scissione si riscontreranno anche anilina e fenilazide.

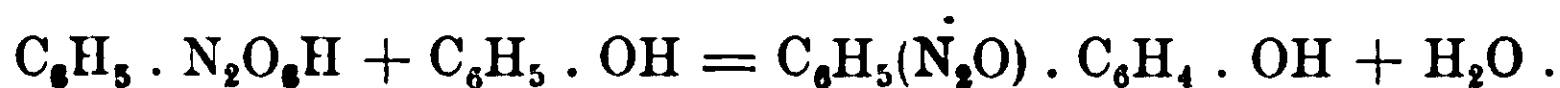
$O = N(OH)$ I *reagiscono con i fenoli* per dare nitrosofenoli e
$C_6H_5 . N = N(OH)$ II benzolazofenoli.

Tutte queste reazioni procedono generalmente rapide e si compiono anche in soluzioni acquose molto diluite; le cose invece mutano profondamente quando si passa agli ultimi prodotti di ossidazione, l'acido nitrico ed i due termini isomeri, la nitrosofenilidrossilammina e l'acido diazobenzolico:

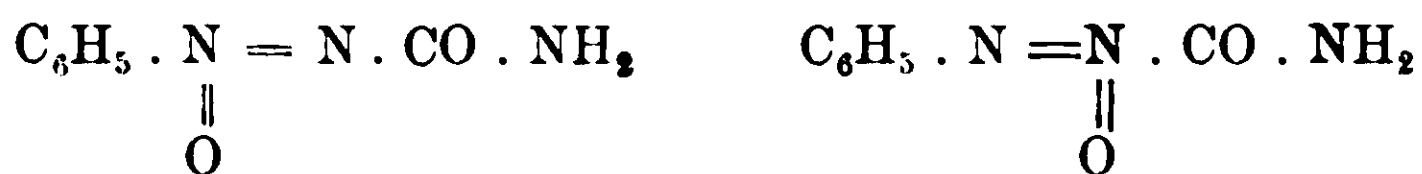
$$\begin{matrix} O_2N . OH \\ C_6H_5 (NO) N . OH . \end{matrix}$$

([1]) Berliner Berichte, *46* (1913), 2002.

Essi sono quelli che reagiscono con maggiore difficoltà; le nitrazioni per mezzo dell'acido nitrico libero, a temperatura ordinaria, si compiono come è noto solamente quando il reattivo ha una certa concentrazione ed anche in questi casi non è escluso, come suppone Nathan, che si formino dapprima nitrosoderivati i quali successivamente verrebbero ossidati a nitrocomposti. Infatti è noto da lungo tempo che l'orto ed il paranitrofenolo si possono preparare anche facendo reagire acido nitroso in eccesso sopra la soluzione eterea di fenolo.

Del pari la nitrosofenilidrossilammina e l'acido diazobenzolico, in soluzione acetica ed a temperatura ordinaria, non sono in grado di trasformare il fenolo nei due azossifenoli:

$$C_6H_5 . N_2O_2H + C_6H_5 . OH = C_6H_5(N_2O) . C_6H_4 . OH + H_2O .$$

A temperatura elevata non si può operare perchè entrambi, come è noto, si decompongono in modo complicato per conto loro.

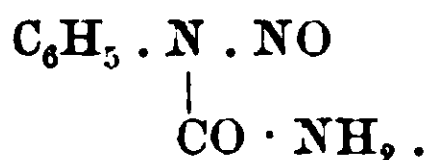
Accennerò infine che ossidando la fenilazocarbonammide, in soluzione acetica con acqua ossigenata (peridrol Merck), si ottiene con tutta facilità un prodotto che cristallizza in bei aghi d'un giallo chiaro e che a 151° si decompongono con sviluppo gassoso; dopo trattamento con potassa fornisce in modo intensissimo le reazioni dei diazocomposti; probabilmente si tratta di uno dei due azossiderivati [1]:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N} = N . CO . NH_2 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 . N = \underset{\underset{O}{\|}}{N} . CO . NH_2 \end{array}$$

che da lungo tempo si è cercato invano di preparare e che corrispondono all'azocomposto di partenza:

$$C_6H_5 . N = N . CO . NH_2$$

vale a dire all'ammide di O. Widman.

[1] Isomeri con la nitrosammina:

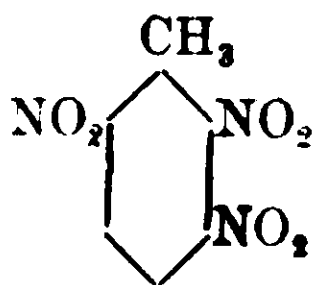
$$C_6H_5 . \underset{\underset{CO \cdot NH_2 .}{|}}{N} . NO$$

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

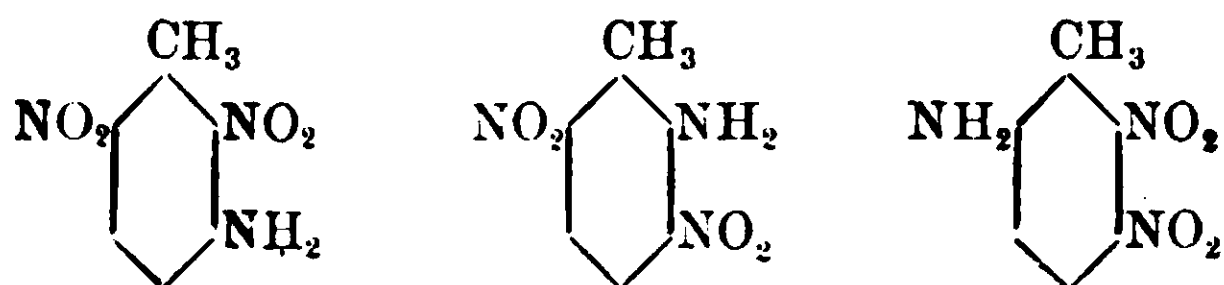
Il sesto trinitro-toluene (η) e prodotti dinitro-alogeno sostituiti corrispondenti.

Nota di G. KORNER e A. CONTARDI.

A completare la serie dei trinitrotolueni teoricamente possibili mancava ancora il termine rispondente alla formula:

CH_3
NO_2 / \ NO_2
| | NO_2
\ /

Oggetto della presente Nota, già da qualche tempo annunciata [1], è lo studio di questa nuova sostanza e di alcuni dinitro-alogeni tolueni corrispondenti.

Siccome per giungere alla preparazione di questo nuovo trinitro toluene non si poteva ricorrere alla nitrazione diretta [2], abbiamo anche in questo caso, come nei due precedenti [3], applicata la sostituzione del gruppo amidico con un nitrossile in una conveniente dinitro-toluidina. Le dinitro-toluidine che per tale sostituzione potevano condurre al trinitro-toluene cercato erano le tre seguenti:

CH_3 — NO_2, NO_2, NH_2 CH_3 — NO_2, NH_2, NO_2 CH_3 — NH_2, NO_2, NO_2

Dalle considerazioni fatte nelle precedenti Note risulta evidente che la prima di queste toluidine doveva essere alle altre preferita come materiale di partenza, in quanto che essa ha i gruppi nitrossilici in posizione orto e para rispetto al gruppo amidico, mentre nelle altre due uno dei gruppi nitrici occupa il posto metà, ciò che,

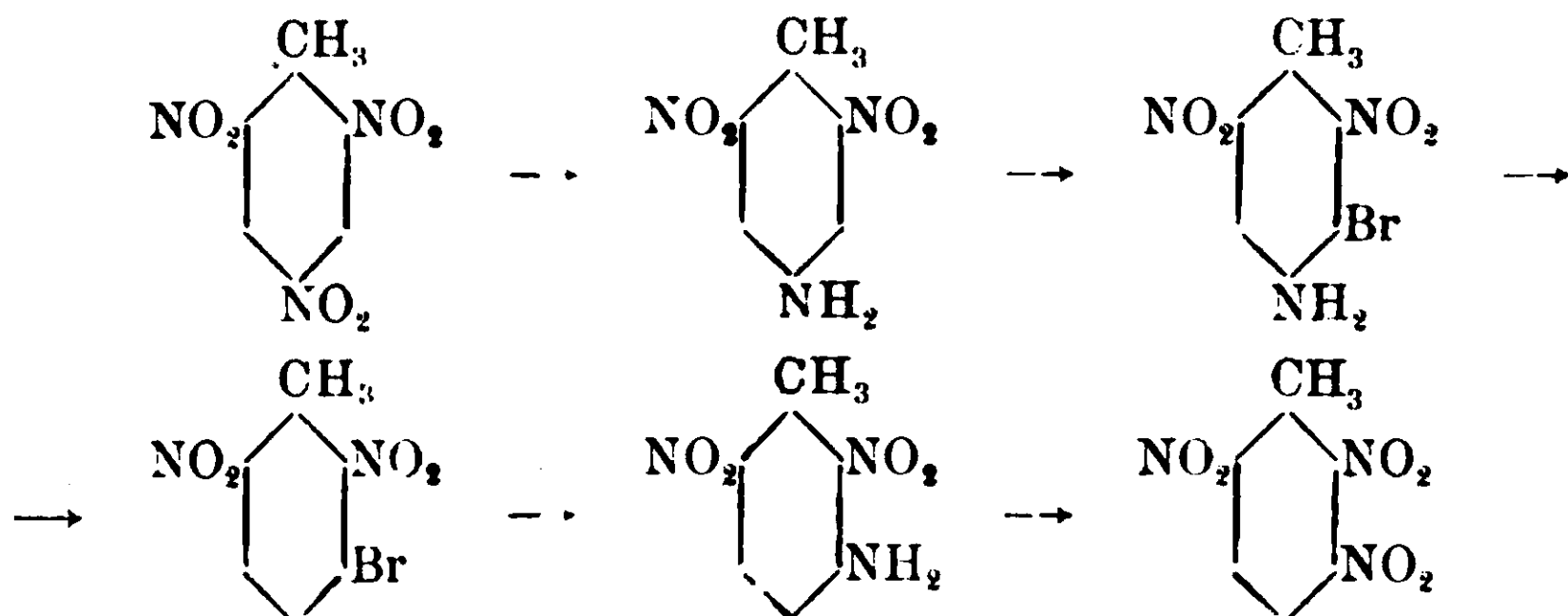
(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, voi. XXIV, serie 5., 1° sem.. fasc. 9; seduta del 2 maggio 1915.

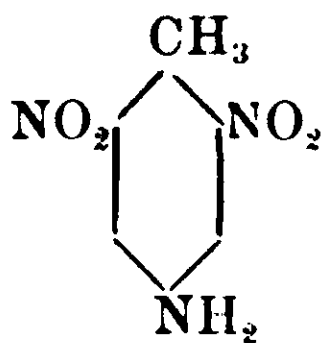
(2) Will. Berichte d. deutsche Chem. Ges., 47, pag. 704 (1914).

(3) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, voi. XXIII, serie 5.. 2° sem., pag. 466; ibidem, voi. XXIV, serie 5., 1°, sem. pag. 888.

come abbiamo visto, ostacola la nostra reazione. Per raggiungere lo scopo che ci eravamo prefissi, noi siamo partiti da trinitro-toluene ordinario (α) fondente a 80°. 6 e gli aabbiamo fatto subire le trasformazioni seguenti :

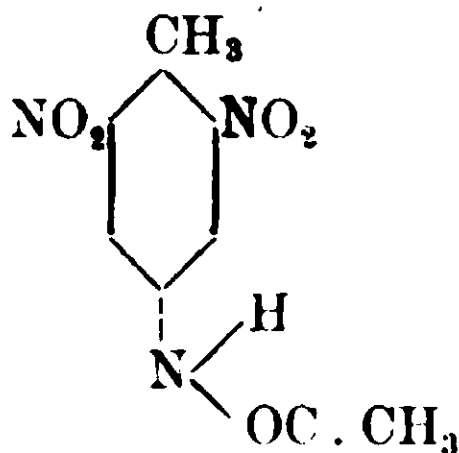
CH_3 — NO_2 — NO_2 — NO_2 → CH_3 — NO_2 — NO_2 — NH_2 → CH_3 — NO_2 — NO_2 — Br — NH_2 →

→ CH_3 — NO_2 — NO_2 — Br → CH_3 — NO_2 — NO_2 — NH_2 → CH_3 — NO_2 — NO_2 — NO_2

Molti autori si erano precedentemente occupati della riduzione parziale del trinitro-toluene ordinario, ma nessuno era riuscito ad ottenere la dinitro-toluidina

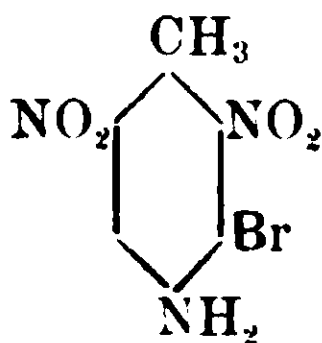
CH_3 — NO_2 — NO_2 — NH_2

in quantità superiore al 20 °/₀ del prodotto impiegato. Dopo una serie di tentativi fatti in condizioni diverse noi siamo riusciti ad avere il prodotto nelle proporzioni di circa il 60 °/₀ del materiale impiegato. Su questo metodo di preparazione e sopra i prodotti accessori che si formano nella riduzione noi ritorneremo diffusamente in altra Nota.

La dinitro-toluidina da noi impiegata allo stato di chimica purezza fondeva a 171°. Cristallizzata da alcool bollente (nel quale si scioglie nel rapporto di 1 a 10) per raffreddamento si presenta in aghi sottili rosso-arancio o in prismi tozzi, più chiari, con leggeri riflessi bluastri ; cristallizzata da etere invece, si ottiene in aghi piatti giallo-chiari. Non siamo ricorsi per la purificazione del prodotto all'acido acetico diluito al 40 °/₀, come fece l'Holleman, perchè durante la concentrazione delle acque madri, anche fatta nel vuoto, una parte della toluidine si trasforma nel corrispondente derivato acetilico.

Dinitro-aceto-toluidide.

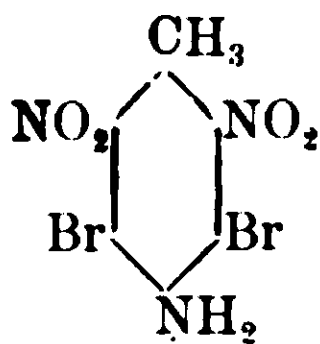
CH_3 — NO_2, NO_2 — $N<^{H}_{OC.CH_3}$

Si ottiene bollendo la binitro-toiuidina sopra descritta con anidride acetica, molecola a molecola. Dall'alcool (di 94 °|₀) bollente in cui è poco solubile, cristallizza per raffreddamento in aghi bianchi sottili fusibili a 223°. Per lenta evaporazione di una soluzione satura a freddo in alcool ed etere si hanno aghi lunghi splendenti. L'acido cloridrico concentrato e bollente saponifica facilmente questo acetil derivato e la soluzione cloridrica, saturata con ammoniaca, ridà la la binitro-toiuidina.

Dinitro-bromo-toluidina.

CH_3 — NO_2, NO_2 — Br — NH_2

Si sciolsero a bagno-maria grammi 80 di acetato sodico cristallizzato in grammi 800 di acido acetico glaciale, indi alla soluzione si aggiunsero grammi 99 (mezza molecola) di dinitro-toluidina fon- a 171°. A soluzione completa, d'un tratto, si introdussero gr. 85 di bromo, agitando fortemente. Per raffreddamento buona parte del prodotto bromurato si separa (gr. 85). Raccolti i cristalli sopra rete di platino, e aspirati, si lavarono prima con acido acetico del 40 °|₀, poi con alcool. Il prodotto venne in seguito ulteriormente purificato cristallizzandolo da alcool bollente in cui si scioglie nelle proporzioni di 1 a 5. Per raffreddamento della soluzione alcoolica si separano aghi tozzi o prismi giallo-chiari splendenti, fusibili a 174°.

Le acque madri acetiche primitive, diluite con acqua separano

insieme a piccole quantità di binitrotoluidina inalterata anche la bibromo-binitro-toluidina

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ NO_2 \diagup \diagdown NO_2 \\ Br \diagdown \diagup Br \\ NH_2 \end{array}$$

che descriveremo tra poco.

Se si bromura la sostanza senza l'aggiunta dell'acetato sodico, si ha la contemporanea formazione dei derivati acetilici ed aumenta la quantità del prodotto bibromurato. il che complica oltremodo la purificazione della sostanza cercata e ne abbassa assai la resa.

La dinitro-bromo-toluidina sottoposta alla determinazione di azoto ha dato:

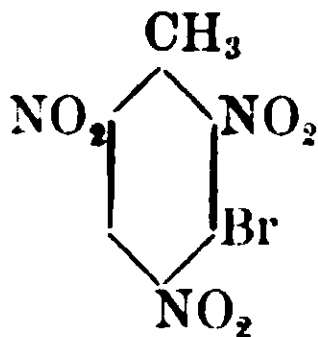
Sostanza gr. 0,181.

Azoto cc. 14,5 a $t = 10^0$ $h = 752$.

» trovato $^0|_0 = 15,19$.

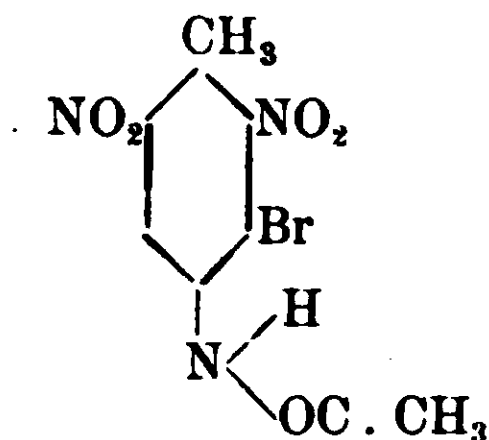
» calcolato per $C_7H_6N_3O_4$ $Br = 15,21$ $^0/_0$.

Trinitro-bromo-toluene.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ NO_2 \diagup \diagdown NO_2 \\ \diagdown \diagup Br \\ NO_2 \end{array}$$

Se si sospendono gr. 27 di questa dinitro-bromo-toluidina finamente polverizzata in 20 grammi di acido nitrico della densità 1,4 ed a 0°, si introduce una corrente di vapori nitrosi fino a completa soluzione, si ottiene il nitrato del diazo composto. Scacciato l'eccesso degli ossidi di azoto, e versato il tutto sopra ghiaccio finamente diviso (circa 3 chilogrammi) si trattò con una soluzione di gr. 80 di nitrito sodico in un litro di acqua. Immediatamente si separa una sostanza solida leggermente giallognola, che dopo riposo di circa dodici ore, venne raccolta su filtro e lavata. Cristaltizzata da alcool bollente, nel quale si scioglie nel rapporto di 1 a 25, per raffreddamento si separa in aghi sottili bianchi fusibili a 144°. A freddo

nell'alcool è pochissimo solubile, 1 parte in 970,8. Questo prodotto è in tutto identico al trinitro-bromo-toluene ottenuto già da tempo (1), nitrando con la miscela nitrico-solforica il meta-bromo-toluene.

Dinitro-bromo-aceto-toluidide.

CH_3
NO_2 NO_2
Br
N $\langle$ H, OC . CH_3

Bollendo la dinitro-bromo-toluidina fondente a 174° con anidride acetica, molecola a molecola, si ottiene l'acetil derivato corrispondente. Dall'alcool cristallizza in tavole splendenti quasi incolore, fusibili a 151°.

Sottoposti alla determinazione di azoto si ebbe:

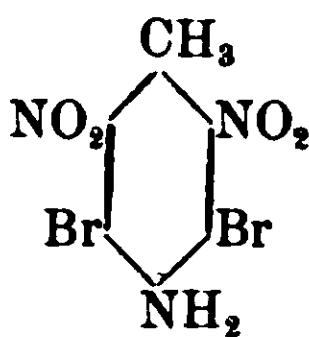
Sostanza gr. 0,201.

Azoto cc. 22,60 a $t = 5$ $h = 748$.

» trovato $^0/_0 = 13,20$,

» calcolato per $C_9H_8N_3O_5$ Br $= 13,18$.

Dinitro-dibromo-toluidina.

CH_3
NO_2 NO_2
Br Br
NH_2

Gr. 16 di acetato di sodio cristallizzato vennero sciolti a bagno maria in 275 grammi di acido acetico glaciale, indi si aggiunsero gr. 28 di mono-bromo-dinitro-toluidina fondente a 174°. A soluzione completa si introdussero gr. 18 di bromo in una sol volta. Per raffreddamento cristallizza buona parte del prodotto. Raccolti i cristalli, lavati con poco acido acetico freddo, si sciolsero in dieci volte il peso di alcool bollente. Per raffreddamento si ottennero prismi splendenti giallo chiari fusibili a 177°. Da soluzioni alcooliche sature a

(1) Bentley, Warren Am., 12, pag. 4.

freddo si ebbero per lenta evaporazione tavole e grossi prismi splendentissimi. Alla temperatura di 18° gr. 100 di alcool sciolgono gr. 1,34 di sostanza.

Sottoposta la sostanza all'analisi si ebbe:

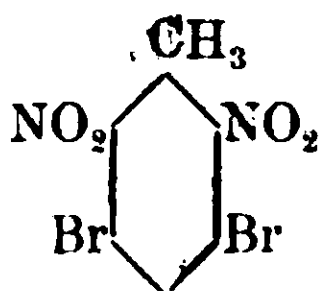
Sostanza gr. 0,1882.

Azoto cc. 18,8 $t = 10$ $h = 752$.

» trovato $^0/_0$ 11,84

» calcolato per $C_7H_5O_4N_3Br_2$ $^0/_0 = 11,83$.

Dinitro-dibromo-toluene.

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
NO_2 \quad \quad NO_2 \\
Br \quad \quad Br
\end{array}
$$

Si sciolsero a bagno-maria gr. 35 di dibromo-dinitro-toluidina, sopra descritta, in 500 grammi di alcool assoluto, indi si aggiunsero 75 cc. di nitrito di etile sotto la pressione di circa mezza atmosfera in più della normale.

Cessato lo sviluppo di azoto, venne distillato via completamente il solvente, ed il residuo si sottopose a distillazione in corrente di vapore acqueo. Il prodotto è pochissimo volatile ma in compenso si ottiene subito assai puro. Ricristallizzato dall'alcool bollente si ottiene in aghi bianchi schiacciati splendenti, fusibili a 120°, dall'etere acetico in tavole piatte quasi incolore.

Sottoposta la sostanza all'analisi si ebbe:

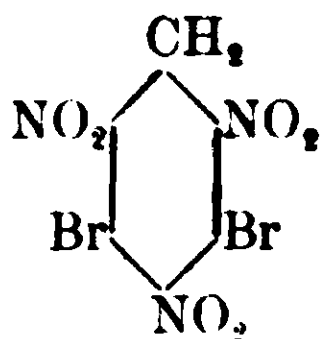
Sostanza gr. 0,211.

Azoto cc. 14,9 $t = 11$ $h = 754$.

» trovato $^0/_0$ 8,29

» calcolato per $C_7H_4O_4N_2Br_2 = 8,23$.

Trinitro-dibromo-toluene.

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
NO_2 \quad \quad NO_2 \\
Br \quad \quad Br \\
NO_2
\end{array}
$$

Gr. 27 di dinitro-dibromo-toluidina fondente a 177° finamente polverizzati furono sospesi in gr. 50 di acido nitrico della densità 1,4, e sulla poltiglia così ottenuta e raffreddata a 0° si fece arrivare una corrente di vapori nitrosi.

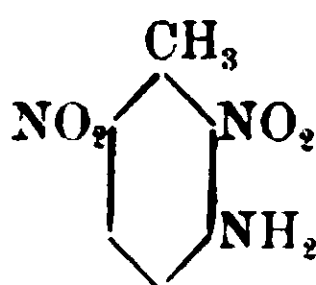
A soluzione completa del prodotto, si scacciò mediante una corrente d'aria l'eccesso di acido nitroso, ed il prodotto della reazione venne versato su ghiaccio finamente diviso, e trattato con 70 grammi di nitrito-sodico sciolti in un litro di acqua.

Immediatamente si separa una sostanza quasi bianca, che lavata ed essicata, si cristallizza da alcool bollente in cui è pochissimo solubile (parte 1 in 56).

Per raffreddamento si hanno aghi bianchi piatti fusibili a 240°. Il composto è quasi insolubile nell'alcool a freddo (1 parte si scioglie in 446 di detto solvente).

È in tutte le proprietà identico al trinitro-bibromo-toluene che si ottiene nitrando colla miscela nitrico-solforica il metà-bibromo-toluene. La sostanza era già da tempo preparata da Palmer ([1]), ma descritta come fondente a 229-220° e di color giallognola, mentre allo stato di chimica purezza è assolutamente bianca.

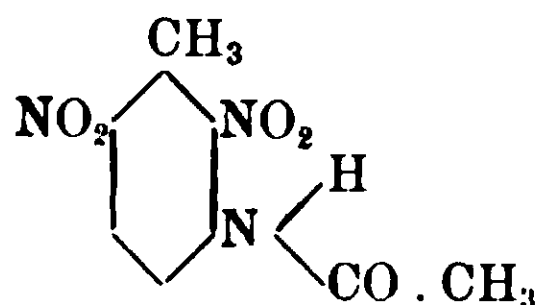
Dinitro-toluidina.

$$CH_3$$
$$NO_2 \quad NO_2$$
$$NH_2$$

Si riscalda il dinitro-bromo-toluene, descritto più avanti, fusibile a 86° (gr. 11) con ammoniaca alcoolica del 10 °|₀ a 145° per parecchie ore. Si forma bromuro d'ammonio, e si genera la binitro-toluidina corrirpondente. Evaporato l'eccesso di ammoniaca alcoolica, lavato il residuo con acqua, venne cristallizzato dall'alcool bollente in cui si scioglie nella proporzione di 1 a 5. Per raffreddamento si ottengono prismi ad aghi giallo carico, splendenti, fusibili a 133° 8.

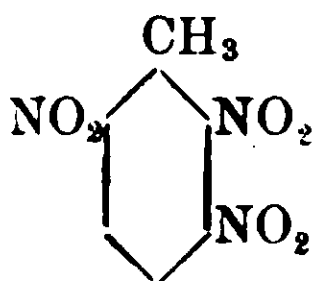
([1]) Chem. Gesellsch. XXI, pag. 3501.

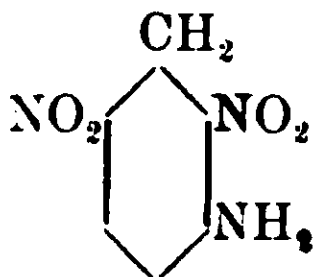
Analizzata la sostanza si ebbe :
Sostanza gr. 0,132.
Azoto cc. 24 a $t = 12$ $h = 725$.
Azoto trovato $^0|_0$ 21,34.
Azoto calcolato per $C_7H_7N_3O_4$ 21,31 $^0|_0$

Dinitro acetotoluidide.

$$C_6H(CH_3)(NO_2)_2 \cdot N\langle^{H}_{CO \cdot CH_3}$$

Bollita la toluidina ora descritta, con anidride acetica, si trasforma nel corrispondente acetil derivato. Dall'alcool bollente cristallizza in aghi bianchi; è discretamente solubile in questo solvente a caldo, e i cristalli aciculari ottenuti per raffreddamento della soluzione calda, si trasformano, sotto il solvente, in sottili tavole incolore splendenti o in grossi prismi fusibili a 166°.

Trinitro-toluene (η).

$$C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$$

Si sospesero in gr. 60 di acido nitrico della densità 1,40, gr. 30 di binitro-toluidina

$$C_6H(CH_3)(NO_2)_2(NH_2)$$

fondente a 133°8 e la poltiglia fu sottoposta alla corrente di acido nitroso a 0° fino a completa soluzione. Scacciato mediante una rapida corrente d'aria l'eccesso dei vapori nitrosi si versò la soluzione del nitrato del diazo-composto sopra ghiaccio finamente diviso (Kgr. 2),

indi si aggiunsero gr. 70 di nitrito sodico sciolti in un litro di acqua. Si svolge azoto e si separa immediatamente una sostanza solida leggermente giallognola. Dopo riposo di 12 ore a temperatura ordinaria, il precipitato venne raccolto sul filtro, lavato e trattato a bagno maria con sei volte il suo peso di acido nitrico della densità 1,4 finchè non si svolgevano più vapori rossi. Con questo trattamento le piccole quantità dei prodotti secondari formatisi durante la diazotazione vengono distrutti. Per raffreddamento della soluzione nitrica si separa il nuovo trinitro-toluene cristallizzato (gr. 31). Il prodotto viene in seguito ulteriolmente purificato cristallizzandolo ripetutamente dall'alcool bollente, nel quale solvente si discioglie nelle proporzioni di 1 a 9. Va notato che le sostanze coloranti vengono trascinate dai primi cristalli che si separano. Cristallizza in aghi splendenti bianchi ben terminati da faccie, fusibili a 111°. Esso si scioglie nell'alcool alla temperatura di 14°. 4 nella proporzione di 1 a 11,11.

L'analisi da dato:

Sostanza gr. 0,181.

Azoto cc. 29 a $t = 15$ $h = 755$.

» trovato °|₀ 18,55.

» calcolato per $C_7H_5O_6N_3$ °|₀ 18,5.

I dati cristallografici fornitici dal prof. Artini sono i seguenti:

Sistema monoclino classe prismatica:

$$a : b : c = 1{,}8362 : 1 : 0{,}3493 ; \beta = 56^0 39\ ^1|_2'$$

(110) (010) = 33° 6″;

(011) (0011) = 16° 16′;

(110) (001) = 72° 32.

Forme osservate: {010}, {001}, {110}, {210}, {011}, {401}.

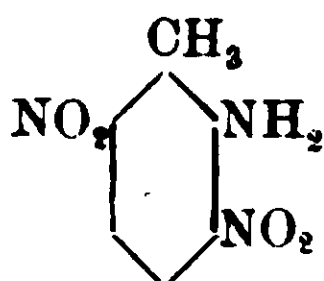
Cristalli allungati, spesso anzi sottilmente aciculari secondo l'asse verticale. Sfaldatura distinta non fu osservata. Piano degli assi ottici parallelo al piano di simmetria. Dalla {001} esce obliquamente la bisettrice acuta negativa. Debolissima dispersione delle bisettrici. Sensibile dispersione degli assi ottici $\rho > \nu$.

Trattata la sostanza con ammoniaca alcoolica in tubo chiuso da principio imbrunisce, se poi si riscalda a 120–120°, dà luogo alla formazione di sostanze assai interessanti: dal prodotto di reazione si può, per cristallizzazione da alcool, separare una binitro-toluidina

fusibile costantemente a 151° ed alla quale, come vedremo in altra Nota, spetta la formula di costituzione.

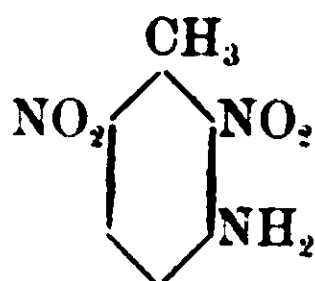
CH_3

NO_2 NH_2

NO_2

indi dalle acque madri cristallizza una sostanza in lunghi aghi giallo-arancio, piatti, pieghevoli, plastici come la cera, fusibili a 128° e che per ripetute cristallizzazioni non cambiano più nè l'aspetto nè il punto di fusione; il contenuto in azoto dimostrerebbe essere una binitro toluina, epperò altre ricerche di cui riferiremo più dettagliatamente in altra occasione, dimostrano essere una miscela di almeno due binitro-toluidine, cioè quella più sopra ricordata fusibile a 151°, e l'altra

CH_3

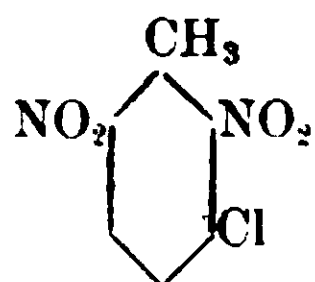
NO_2 NO_2

NH_2

busibile a 133°,8 dalla quale si era partiti per giungere al noto trinitro-toluene.

Dinitro-cloro-toluene.

CH_3

NO_2 NO_2

Cl

Si trasformarono gr. 30 di dinitro-toluidina fondente a 133,8 nel corrispondente nitrato di diazocomposto seguendo il modo sopra descritto. Versata la soluzione nitrica sopra ghiacchio linamente diviso, si trattò con cento grammi di cloruro *ramico.* Dopo 12 ore, raccolto il precipitato su filtro, lavato ed essicato, pesava gr. 31. Cioè si ebbe una resa di 94,5 $^0|_0$ del calcolato teorico. Distillato in corrente di vapore in cui è facilmente volatile e cristallizzato da alcool per lenta evaporazione della soluzione satura si ottiene in bellissimi prismi grossi splendenti quasi incolori fusibili a 75°.

Sottoposti alla determinazione di azoto si ebbe:

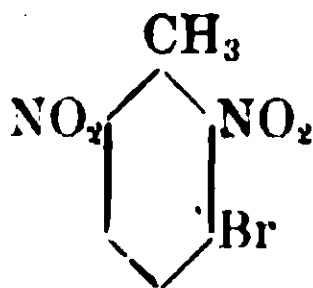
Sostanza gr. 0,230.

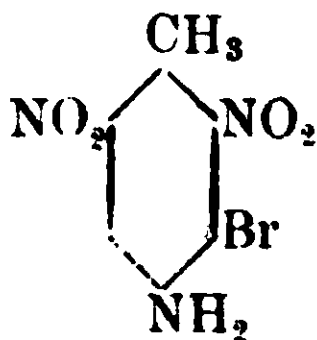
Azoto cc. 24,8 a $t = 8$ $h = 758$.

» trovato $^0/_0 = 13$.

» calcolato per $C_7H_5O_4N_2$ Cl $= 12,93$.

Dinitro-bromo-toluene.

CH_3
NO_2 NO_2
Br

Gr. 50 di dinitro-bromo-toluidina

CH_3
NO_2 NO_2
Br
NH_2

fondente a 174° si sciolsero in gr. 500 di alcool assoluto a bagno-maria ad una pressione di mezza atmosfera circa sopra la normale, indi si aggiunsero poco a poco cc. 15 di nitrito di etile. Cessato lo svolgimento di azoto, venne distillato il solvente, e il residuo si sottopose a distillazione in corrente di vapor acqueo. Il prodotto distillato, raccolto su filtro, venne purificato sciogliendolo in otto parti di alcool bollente. Per raffreddamento della soluzione alcoolica cristallizza in aghi sottili, bianchi che fondono a 86°,2. La soluzioni sature a freddo etereo alcooliche si ottengono per lenta evaporazione grandi prismi ben sviluppati quasi bianchi.

Analizzato il prodotto si ebbe:

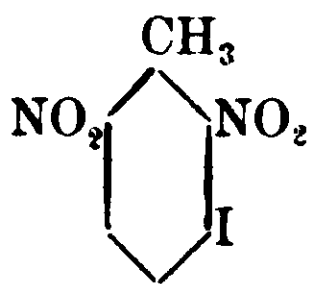
Sostanza gr. 0,211.

Azoto cc. 19,8 a $t = 18$ $h = 756$.

» trovato 10,8.

» calcolato per $C_7H_5O_4N_2$ Br $^0/_0$ 10,72.

Dinitro-iodo-toluene.

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
NO_2 \quad\quad NO_2 \\
\quad\quad\quad I
\end{array}
$$

Trattato il nitrato del diazo-composto ottenuto nel modo sopradescritto con un eccesso di ioduro potassico in soluzione acquosa, si ottiene il dinitro-iodo-toluene corrispondente. La purificazione del prodotto si fa distillandolo in corrente di vapore. Nell'alcool caldo è assai solubile e cristallizza per lenta evaporazione in grossi prismi o, se la temperatura di cristallizzazione è un po' elevata, in grossi cristalli costituiti dall'unione di piccole tavole splendenti incolore fusibili a 90°.

La determinazione dell'azoto ha dato:

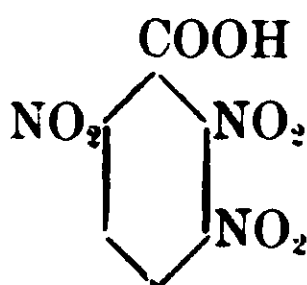
Sostanza gr 0,184.

Azoto cc. 14,3 a $t = 10$ $h = 752$.

» trovato °/₀ 9,22

» calcolato per $C_7H_5O_4N_2I$ °/₀ 9,12.

Acido-trinitro-benzoico.

$$
\begin{array}{c}
COOH \\
NO_2 \quad\quad NO_2 \\
\quad\quad\quad NO_2
\end{array}
$$

Si sospesero gr. 10 di trinitro-toluene (η) in gr. 250 di acido solforico della densità 1,8, si riscalda il tutto a 60°, indi a poco a poco si aggiungero gr. 18 di acido cromico evitando che durante l'aggiunta la temperatura si elevasse al di là degli 80°. Quando tutto l'acido cromico era scomparso si versò il prodotto in molto ghiaccio finamente diviso evitando ogni riscaldamente. Si filtrò il liquido risultante per separare la massima parte del trinitro-toluene inalterato, indi la soluzione si estrasse con etere solforico. Per evaporazione cauta del solvente si ottiene una massa liquida che per raffreddamento si solidifica.

Si estrasse questa con acqua a 60°, si filtrò e per raffreddamento della soluzione si ottennero sottili aghi bianchi che, ricristallizzati colle stesse cautele dell'acqua, sono assolutamente puri e fondono a 55°.

Essicati nel vuoto sotto anidride fosforica perdono il loro splendore e si trasformano in una polvere bianca, poichè perdono l'acqua di cristallizzazione (due molecole); gr. 0,617 di sostanza, dopo 48 ore nel vuoto sotto anidride fosforica perdettero gr. 0,195 cioè il 12,05 %, mentre il calcolato teorico porterebbe ad una perdita corrispondente al 12,29 %. L'acido privo delle sue molecole d'acqua di cristallizzazione fonde a 160°. Appena al di sopra di questa temperatura svolge anidride carbonica. Anche se si riscalda per parecchio tempo l'acido cristallizzato dall'acqua a 100° in corrente d'aria si svolge CO_2 e si ha formazione del trinitrobenzolo 1, 2, 4,. Intorno alle altre proprietà chimiche di questo acido torneremo in una prossima Nota.

Milano. — Laboratorio di chimica organica della R. Scuola Superiore di Agricoltura.

Sabinoli isomeri.

Nota di VINCENZO PAOLINI e di GIOVANNI REBORA.

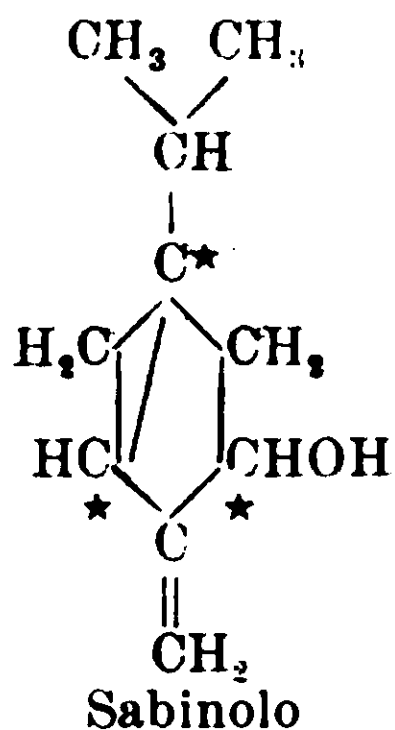
Col nome di Sabinolo si indica l'alcool secondario non saturo, $C_{10}H_{16}O$, dell'essenza di Sabina, la quale si ricava con la distillazione al vapor d'acqua delle foglie e dei giovani rami della Sabina officinalis Garcke (*Iuniperus Sabina* L). Il Sabinolo si trova nell'essenza sia allo stato libero (10 %), sia combinato con l'acido acetico (40 %); dall'essenza saponificata, mediante ripetute distillazioni frazionate, si ricava l'alcool privo di Terpeni e di Sesquiterpeni.

I numeri ricordati dai diversi autori per le costanti fisiche del Sabinolo non sono concordanti; cosi per esempio oscilla il punto di ebollizione fra 208° e 213° e la densità a 20° fra 0,9432 e 0,950.

Una discrepanza maggiore si osserva per la deviazione ottica, avendosi per il potere rotatorio del Sabinolo valori oscillanti da un minimo (1) $[\alpha]_D = + 6°,0'9$ ad un massimo (2) $[\alpha]_D = + 17°,04'$. Ora

(1) F. Elze, Chemiker Zeitung, 34, 1910, pag. 767.
(2) Agnewe e R. Croad, Schimmel, Bulletin, octobre 1912, pag. 105.

poichè il Sabinolo contiene ben tre atomi di carbonio asimmelrici, la teoria lascia prevedere l'esistenza di otto modificazioni attive isomere. Tuttavia nella letteratura del Sabinolo non si trova riportato alcun tentativo diretto alla separazione

```
      CH3  CH3
         \/
         CH
         |
         C*
       / | \
   H2C   |  CH2
     |   |   |
    HC   |  CHOH
     * \ | / *
         C
         ||
        CH2
```

Sabinolo

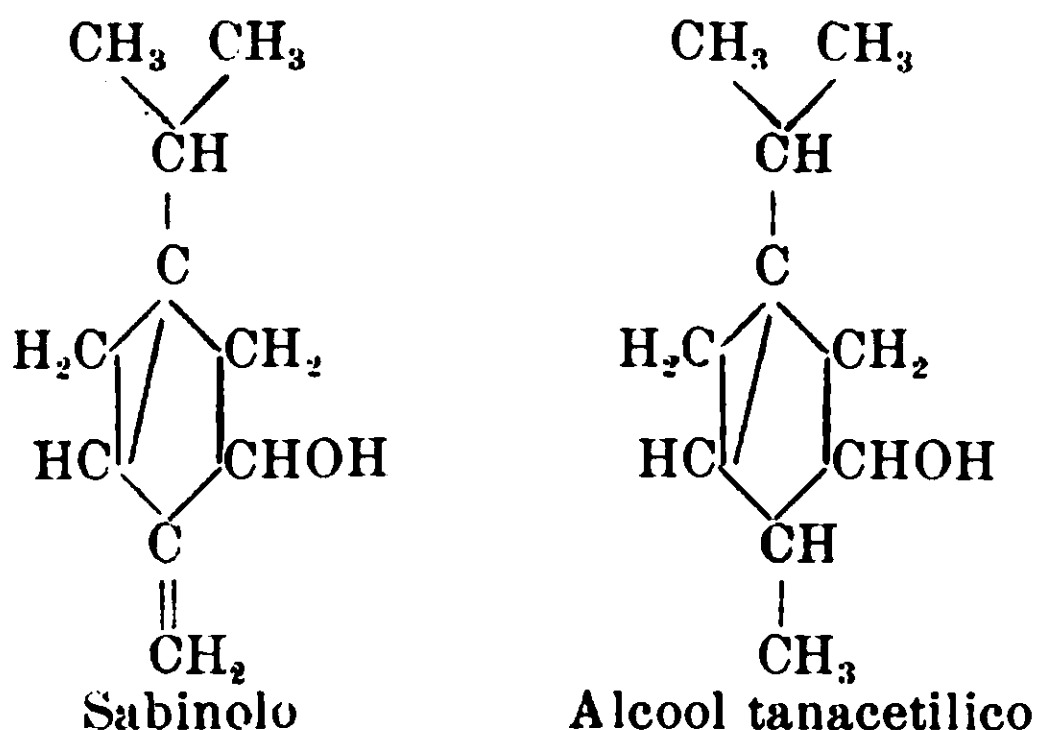
dei diversi stereoisomeri, e la ragione di ciò va ricercata nel fatto che per il Sabinolo mancano derivati solidi facilmente cristallizzabili, dai quali, dopo opportuni frazionamenti, si possa rimettere in libertà l'alcool allo stato puro.

Come è noto dalle esperienze di Arth (1) col Mentolo e da quelle di Stephan (2) col Geraniolo, un metodo particolarmente adatto alla depurazionne degli alcool terpenici, è quello che si vale della loro eterificazione con anidride ftalica ; dai ftalati acidi, per saponificazione, si ricavano gli alcool puri. Ora malgrado si legga nel trattato del Semmler (3) che gli eteri composti del Sabinolo sono sconosciuti, e che per conseguenza si imporrebbe la necessità di andare in cerca di un derivato sodico, dal quale ottenere l'alcool puro, esperienze dirette a questo scopo mancarono fino ad oggi.

La costituzione del Sabinolo fu stabilita dal Fromm e dal Semmler, studiandone i prodotti di ossidazione e di riduzione (4). Per riduzione con sodio ed alcool amilieo il Sabinolo dà alcool tanacetilico, mentre all'ossidazione permanganica fornisce acido tanacetondicarbonico, fusibile a 142°. Queste reazioni, che servono a caratte-

(1) Ann. Ch. Phys., VI, 7, 483.
(2) Journ. f. prokt. Ch. II, 60, 248.
(3) W. Semmeler, Die Aetherischen Oele, Band. II, pag. 207.
(4) Berichte, 31. 2025 (1898).

rizzare il Sabinolo, mostrano la stretta relazione fra Sabinolo ed alcool tanacetilico.

```
     CH3  CH3                CH3  CH3
       \  /                    \  /
        CH                      CH
        |                       |
        C                       C
      / | \                   / | \
  H2C   |  CH2            H2C   |  CH2
   |    |   |              |    |   |
  HC    |  CHOH           HC    |  CHOH
      \   /                   \   /
        C                       CH
        ||                      |
        CH2                     CH3
     Sabinolo             Alcool tanacetilico
```

Già per l'alcool tanacetilico lo stesso Semmler aveva osservato che il riscaldamento con anidride ftalica non dava buoni risultati; si verificano qui reazioni secondarie, in quanto che gli agenti acidi provocano rottura del nucleo con facile eliminazione di aequa, e il prodotto della reazione è una massa fluida, appiccicaticcia che non si presta alla cristallizzazione [1].

Lo stesso inconveniente abbiamo potuto verificare nel riscaldamento del Sabinolo con anidride ftalica. Ma l'osservazione già fatta da Paolini in precedenti ricerche [2] « Sopra gli alcool tanacetilici isomeri » e la modalità di esperienza ivi adottata, che consiste nel far reagire a freddo una soluzione (in benzina petrolica) del sale sodico dell'alcool, da purificare, con anidride ftalica, ci ha condotti anche nel caso del Sabinolo, e senza troppe difficoltà, alla preparazione di un etere ftalico acido, ben cristallizzato fusibile a 95°, con $[\alpha]_D - - 14°,63'$ che nella sua composizione risponde alla formula $COOH.C_6H_4.COOC_{10}H_{15}$.

E questo etere deve considerarsi come una sostanza unica, giacchè comunque ricristallizzato non muta affatto il suo punto di fusione, nè il suo potere rotatorio specifico.

Per saponificazione dell'etere acido con potassa alcoolica abbiamo ricavato un Sabinolo con $\alpha_D = + 7°,20'$ e che possiede i caratteri di

(1) Die Aetherischen Oele, Bd. III, pp. 134-137.

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XX, serie V, fascicolo 10, 1911.

una sostanza chimica unica: da esso difatti, per trattamento con anidride ftalica, si perviene, senza formazione di prodotti secondari, direttamente allo ftalato acido suddetto fusibile a 95° con $[\alpha]_D = -14°,63'$.

Questo procedimento da noi seguito si presta assai bene non solo per isolare Sabinolo puro, ma ci ha permesso di stabilire che nella essenza di Sabina non esistono altri Sabinoli isomeri. Difatti eliminando tutto il solvente dalle acque madri di cristallizzazione, riunite, dello ftalato acido suddetto, abbiamo ottenuto uno sciroppo non cristallizzabile, ma che si lascia facilmente salificare con stricnina. Dal sale di stricnina purificato per successive cristallizzazioni dall'alcool, si perviene, per trattamento con acido cloridrico diluito a freddo, unicamente ad uno ftalato acido che presenta tutti i caratteri di quello sopra descritto, lo stesso punto di fusione, lo stesso potere rotatorio specifico.

Aggiungiamo finalmente che le modalità del metodo descritte, te quali conducono a prodotti perfettamente puri, se applicate ad essenze di altra provenienza, potranno fornire il mezzo di differenziare il Sabinolo studiato da eventuali isomeri, che pur non discostandosene nelle altre costanti fisicho, dovrebbero però mostrare un potere rotatorio notevolmente diverso. Ed a questo proposito conviene rilevare che in altre Conifere, ad. es. nel *Compressus Sempervirens* (1), è stata segnalata, ma come dubbia, la presenza del Sabinolo, quistione questa che senza difficoltà potrà essere risolta.

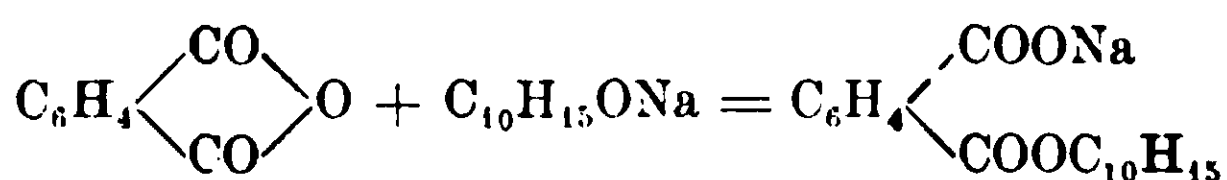
Esperienze. — L'essenza di Sabina (2) veniva saponificata (indice di saponificazione) con potassa alcolica, quindi sottoposta alla distillazione in corrente di vapore. Dopo accurato disseccamento con carbonato potassico, si distillava frazionatamente, raccogliendo a parte le frazioni che bollivano fra 200° e 215°, molto ricche in alcool e che venivano adoperate per la preparazione dello ftalato acido del Sabinolo.

Ftalato acido di Sabinolo. — Gr. 25 di essenza sciolti in 60-70 cc. di etere di petrolio (p. eb. 60°-70°) si lasciano reagire alla temperatura ordinaria ambiente per 6-8 ore con un eccesso di sodio metal-

(1) Gildemeister e Hoffmann, Die Aeterischen, Oele, II, Auflage von E. Gildemeister. Band. II, pag. 162.

(2) Della Casa Schimmel e C., Leipzig.

lico in nastri; dopo questo tempo la soluzione limpida del sale sodico dell'alcool decantata dall'eccesso di metallo, si fa gociolare sulla quantità di anidride ftalica corrispondente al sodio consumato, e sospesa in 200-300 cc. di etere di petrolio. Si agita continuamente finchè l'aggiunta è completa, e si lascia quindi in riposo. Dopo 40 ore si tratta il prodotto della reazione con 300-400 cc. di acqua alcalina per idrato sodico, con che passa in soluzione nell'acqua, sotto forma di sale sodico, la massima parte dell'etere ftalico acido, mentre le piccole quautità di terpeni rimangono disciolte nell'etere di petrolio.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O + C_{10}H_{15}ONa = C_6H_4\langle{}^{COONa}_{COOC_{10}H_{15}}$$

Il liquido alcalino si lava pertanto da prima agitando con nuovo etere di petrolio, e successivamente si acidifica con acido solforico diluito. Ben presto si separa una sostanza oleosa giallognola che dopo riposo sott'acqua indurisce senza solidificare. Per la purificazione viene disciolta in una soluzione diluita di carbonato sodico, e dalla soluzicne alcalina limpida, si precipita di nuovo l'etere acido per aggiunta di acido solforico diluito. Ripetendo due o tre volte questo trattamento si arriva ad un prodotto che indurisce rapidamente, e che, dopo questo disseccamento completo sull'acido solforico, si lascia cristallizzare cou facilità dalla benzina di petrolio (70°-80°) alla ebollizione. Lo ftalato acido del Sabinolo cristallizza dalla benzina in aghi bianchi setacei, riuniti a ciuffetti chf fondono costantemente a 94°-95°: La sua purezza fu dimostrata con l'analisi:

Gr. 0,800 di sostanza consusumano CC. 25,5 di NaOH $\frac{N}{10}$ mentre un acido monobasico $C_6H_4COOHCOOC_{10}H_{15}$ richiede cc. 25,6 di alcali $\frac{N}{10}$.

Una soluzione contenente gr. 7,382 di etere acido in cc. 100 di alcoo metilico, diede in tubo lungo 20 cm.

$$\alpha_D = -2^{\circ},10' \text{ onde } [\alpha]_D = -14^{\circ},63'.$$

Sabinolo. - Gr 20 di puro ftalato acido fusibile a 95°, vengono disciolti in 70 cc. di potassa alcoolica doppio normale, e riscaldati per 20 minuti a bagno maria. Il prodotto della reazione, diluito con

acqua, viene distillato in corrente di vapore ; lo strato galleggiante del Sabinolo viene disciolto in etere, e questa soluzione disseccata con carbonato potessico ; per evaporazione del solvente rimane il Sabinolo che bolle a 208°.

Il Sabinolo è un liquido incoloro, denso, di odore debolmente aromatico, gradevole, che ricorda più quello dell'alcool tanacetilico anzichè quello penetrante disgustoso del tanacetone [1] ; è destrogiro.

$$D^{15^0} = 0{,}9518$$

$$N_D\ 18^0 = 1{,}4895$$

$$\alpha_D \text{ (in tubo da 1 dm.)} = +\ 7^0{,}20' \text{ onde } [\alpha]_D = +\ 7^0{,}56'$$

Combustione :

$$C_{10}H_{16}O = 152 \begin{cases} \text{trovato} & C = 78{,}68 \quad H = 10{,}75 \\ \text{calcolato} & \text{»} = 78{,}94 \quad \text{»} = 10{,}52 \end{cases}$$

Confrontando queste costanti fisiche con quelle dell'alcool tanacetilico, studiato dal Paolini si ha :

	Sabinolo $C_{10}H_{16}O$	Alcool tanacetilico $C_{10}H_{18}O$
p. eb.	208°	210°
D^{15^0}	0,9518	0,925
N_D 18°	1,4895	1,4635
$[\alpha]_D$ =	+ 7°,56'	+ 115°.00

Ftalato di Sabinolo e stricnina. — La benzina, dalla quale fu separato l'etere ftalico acido fusibile a 95°, non dà ulteriore prodotto cristallino, ma lascia per evaporazione un residuo ormai incristallizzabile del quale non è più possibile spingere oltre il frazionamento.

Pur nondimeno è possibile di ricavare da questo denso sciroppo ancora lo stesso etere ftalico fusibile a 95°, qualora si passi per il sale di stricnina. Infatti mescolando una soluzione alcoolica concencentrata del residuo sciropposo, con la quantità equivalente di stricnina finamente polverizzata, la stricnina si scioglie, prontamente e a freddo, nel liquido acido, e per evaporazione del solvente rimane una massa bianca cristallina che viene purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool etilico. Lo ftalato di Sabinolo e stricnina cri-

[1] Die Aetherischen Oele, Bd. III. pag. 205.

stallizza in aghi bianchi splendenti, fusibili a 200°-201°, poco solubili in alcool freddo.

Analisi:

$$C_{39}H_{40}N_2O_6 = 634 \quad \begin{cases} \text{trovato} & C = 73,70 \quad H = 6,32 \\ \text{calcolato} & \text{»} = 73,81 \quad \text{»} = 6,62 \end{cases}$$

Una soluzione alcoolica del sale, satura a freddo, viene trattata con la quantità necessaria di acido cloridrico diluito per trasformare tutta la stricnina in cloridrato ; per aggiunta successiva di molta acqua precipita lo ftalato acido di Sabinolo che raccolto su filtro, lavato con acqua e disseccato, viene ricristallizzato dalla benzina di petrolio, dopo che fonde a 95°.

Roma — Istituto Chimico Farmaceutico della R. Università.

Sulla composizione chimica di un solfosale di S. Giorgio in Sardegna.

Nota di PROBO COMUCCI.

Il minerale del quale mi occupo in questa breve Nota, mi fu donato dall'ing. Agostino Busachi, che sento il dovere di ringraziare vivamente. Proviene dal permesso minerario di S. Giorgio presso Flumini Maggiore in Sardegna, ove forma una piccola lente racchiusa negli scisti siluriani; ma per la sua limitata estensione, non ha, fino ad ora almeno, importanza industriale, ed è stato solo oggetto di superficiali ricerche.

Si presenta come una massa a struttura lamellare-fibrosa, di colore grigio-piombo e a splendore metallico. La frattura è cristallina, ma non si dà mai possibilità di fare una qualsiasi misura al goniometro. Per questo fatto l'identificazione della sostanza si deve fondare solamente sull'analisi chimica.

Nei saggi al cannello il minerale risulta facilmente fusibile, dando origine a fumi bianchi. Sul carbone si ottiene aureola gialla: in questa ed in altra prova mai ho avuto odore agliaceo per arsenico.

All'analisi qualitativa il minerale non diede reazione che di S. Sb. Pb con piccole quantità di ferro.

Per l'analisi quantitativa la sostanza fu sciolta in acqua regia, scaldando assài leggermente per evitare possibili perdite di cloruro d'antimonio; rimasero indietro piccole quantità di solfo e qualche rara laminetta di cloruro di piombo. Dopo avere diluito un poco la soluzione, sempre fortemente acida, fu sottoposta ad una rapida corrente di acido solfidrico; venne poi diluita a poco a poco convenientemente con acqua satura di idrogeno solforato e lasciata molto a lungo sotto l'azione di corrente solfidrica; in tal modo precipitarono totalmente e piombo e antimonio, come potei verificare con successivi saggi sui filtrati, che mi servirono poi per il dosamento del ferro.

La separazione del solfuro di piombo da quello di antimonio fu fatta mediante il solfuro ammonico. Il solfuro di piombo insolubile fu disciolto con acido nitrico; la soluzione fu concentrata fin quasi a secchezza, addizionata di H_2SO_4 e riscaldata fino ad emissione di fumi bianchi; vi fu aggiunto infine alcool. Il solfato di piombo cosi ottenuto fu raccolto e pesato.

Il solfuro di antimonio, sciolto nel solfuro ammonico, fu riprecipitato mediante scomposizione del liquido con acido cloridrico diluito, quindi ridisciolto in soluzione di potassa caustica diluita e riprecipitato con il medesimo acido: i liquidi filtrati vonnero sempre saggiati con H_2S. Il solfuro lavato successivamente con alcool, alcool ed etere e solfuro di carbonio, per allontanare alquanto solfo libero (1) fu seccato a 70°; poi la maggior parte introdotta in un crogiuolo di porcellana per ossidarla direttamente. Il solfuro d'antimonio ancora aderente al filtro fu disciolto con solfuro ammonico, e la soluzione venne raccolta in un secondo crogiuolo, ove si diluiva con acqua e si scaldava poi a bagnomaria. La diluizione ebbe per scopo di evitare con il riscaldamento l'effervescenza eventuale con conseguenti proiezioni e perdite. L'ossidazione fu fatta gradualmente, fino ad usàre acido nitrico fumante, per lunga e ripetuta digestione a bagnomaria in crogiuolo di porcellana coperto di un vetro da orologio. Il pentossido così ottenuto venne ridotto o tetrossido me-

(1) Se fosse stato possibile togliere tutto lo zolfo si sarebbe potuto, con metodo molto più semplice, determinare l'antimonio allo stato di solfuro.

diante prolungato riscaldamento, in bagno d'aria del cogiuolo contenuto a sua volta in uno più grande, onde difendere la sostanza dai gas della fiamma ed evitare qualsiasi perdita per un'eventuale riduzione in triossido.

Lo zolfo fn determinato con il metodo di Antony e Lucchesi già applicato soddisfacentemente alle analisi dei solfosali dal d'Achiardi [1] e Manasse [2].

Il metodo classico di Fresenius, per ossidazione con nitrato di potassio e carbonato alcalino, fu tentato, ma con risultato non soddisfacente, perchè, dopo avere acidulato, si aveva una precipitazione lenta e continua, probabilmente dovuta a decomposizione di un qualche antimoniato alcalino prima passato in soluzione.

I dati dell'analisi sono i seguenti:

S	21,54
Fe	3,99
Pb	37,86
Sb	36,01
	99,40

Facendo il calcolo dei solfuri corrispondenti alle quantità trovate di Fe, Pb, Sb si otterebbe invece:

		Quozienti molecolaai
Sb_2S_3	50,41	0,150
PbS	43.41	0,183
FeS	6,27	0,071
	100,39	

Le proporzioni molecolari sono dunque:

$$15Sb_2S_3 + 18PbS + 7FeS$$

e queste richiederebbero le seguenti percentuali teoriche:

S	22,52	Sb_2S_3	50,61
Fe	3.92	PbS	43,21
Pb	37,39	FeS	6,18
Sb	36,17		
	100,00		100,00

(1) D'Achiardi, Geocronite di Val di Castello presso Piotrasanta. Mem. Soc. tosc. sc. nat., voi. XVIII, pag. 35 (1902).

(2) Manasse, Teatraedrite del Frigido. Ibid., voi. XXII, pag. 81.

Il ferro è in proporzione tale da non potersi trascurare; e riguardo ad esso non si può scartare senz'altro l'ipotesi che si trovi nel minerale in forma di solfanidride Fe_2S_3, ammessa per altri solfosali.

Osserviamo che 3.99 di Fe anzichè a 6,18 di FeS, conducono a 7,24 di Fe_2S_3 e ad un quoziente molecolare di 0,034. Se si supponesse il Fe sostituente Sb, si avrebbe: $15Sb_2S_3+3,4Fe_2S_3=18,4\overset{III}{R}_2S_3$, cioè in cifre tonde 18 molecole di solfanidride per 18 molecole di solfobase, e tale proporzione sarebbe proprio quella della zinchenite. Però, ammessa questa ipotesi, la somma dei solfuri calcolata in base ai quantitativi ottenuti dei tre metalli Fe, Sb, Pb, invece 100,39 salirebbe a 101,36, risultandone un'eccedenza di solfo un po' troppo forte (1,96), rispetto alle percentuali trovate. Fondandosi dunque sopra i risultati sperimentali, questi portano piuttosto ad ammettere nel minerale il ferro come FeS sostituente di PbS.

Si avrebbero pertanto 15 molecole di solfanidride con 25 molecole di solfobase, cioè in rapporto di 3 a 5, il che potrebbe spiegarsi con l'associazione di una molecole di zinchenite ($PbS . Sb_2S_3$) con due molecole di iamesonite ($2PbS . Sb_2S_3$).

Le proporzioni sono così semplici da non escludere che si abbia a che fare con un composto doppio, ma mancano i dati cristallografici per stabilire una specie nuova e in armonia con ciò che è stato adottato in casi simili specialmente da Zambonini [1] è più conveniente ritenere che si tratti di una soluzione solida, non potendosi ricorrere all'ipotesi di una miscela isomorfa, dati i caratteri cristallografici ben diversi della zinchenite e della iamesonite. Anche il peso specifico del minerale, trovato uguale a 5,65, corrisponde soddisfacentemente a quello di una soluzione solida nelle proporzioni date di $(Pb . Fe)S . Sb_2S_3$ e di $2Pb,Fe)S . Sb_2S_3$; infatti il peso specifico della zinchenite è 5,3 e quello della iamesonite è 5,8 circa.

Innegabilmente poi il minerale studiato ha dal lato chimico una notevolissima analogia con quelli del gruppo della plagionite.

Secondo F. Zambonini [2] tale gruppo è costituito dai solfosali di piombo e antimonio con composizione compresa fra $1,25 PbS . Sb_2S_3$ e

[1] F. Zambonini, Contributi allo studio dei solfosali naturali, il gruppo della plagionite. Riv. min. crist. it.. voi. XLI, pag. 3.

[2] Loc. cit.

2.50 PbS . Sb_2S_3 e considerati dall'autore come soluzioni in varie proporzioni di questi due termini estremi. Il minerale da me esaminato si può esprimere così: 1,66 PbS . Sb_2S_3; esso quindi diverrebbe un termine della serie suaccennata; anzi contribuirebbe a riempire la lacuna che oggi esiste in questa serie fra il termine 1,35 PbS.Sb_2S_3, e 1,78 PbS . Sb_2S_3, la quale lacuna nella supposizione di soluzioni solide in tutti i rapporti è da aspettarsi che venga colmata.

Ultimamente lo stesso prof. Zambonini [1] studiando le piriti di argento è venuto all'interessante conclusione che si trovi in esse il ferro sotto forma di pirrotina rombica FeS in soluzione solida in varie proporzioni con solfo e il solfosale ferrico AgF_2S_3. La quantità notevole di solfuro ferroso contenuta nel solfosale qui studiato potrebbe fare avanzare un'ipotesi di simil genere. Nel caso presente però è da escludere che esista il solfo libero in soluzione solida, essendo essa appena sufficiente a saturare i diversi elementi al minimo di valenza, mentre dei nove casi studiati da Zambonini in uno solo si ha assenza di solfo disciolto. Questa mancanza ed, insieme, il fatto, che il solfosale, che risulterebbe unito in soluzione solida al semplice FeS, avrebbe la composizione $5Sb_2S_3$. 6PbS, non ancora conosciuta, e non chiaramente spiegabile se non ricorrendo a formule complicate, escludono la sovraccennata ipotesi.

In qualuque di due modi sopradiscussi si voglia considerare il minerale, ne risulta che si tratta di una soluzione solida; ed è desiderabile che altre analisi di solfosali vengano ad arricchire i dati sperimentali già esistenti, in modo da permettere un unico criterio per l'interpretazione di un gruppo di minerale tanto importante.

Firenze — Laboratorio di mineralogia del R. Istituto di studi superiori.

[1] Riv. min. crist. it. voi. XLVII, pag. 50.

Sopra un prodotto della deflagrazione della nitrocellulosa [1]

Nota di ELIGIO TRAPANI.

In questi ultimi tempi ho avuto frequentemente occasione di dover distruggere, facendoli deflagrare, i residui delle polveri infumi che avevano servito alle varie ricerche chimiche e determinazioni di stabilità al calore, e più volte ho potuto constatare che, assieme a quello caratteristico dei vapori nitrosi, si avvertiva un odore molto più pungente e che molto rassomiglia a quello della formalina, la soluzione acquosa di formaldeide che viene adoperata come disinfettante. Ne ho parlato al prof. Angeli, il quale si è subito interessato della cosa e sotto la sua guida ho eseguite le esperienze preliminari che comunico in questa Nota, le quali dimostrano che con tutta probabilità si tratta realmente di formaldeide.

Io ho incominciato dall'esaminare la balistite, tanto con anilina che senza, le corditi, che come è noto sono costituite da nitroglicerina e nitrocellulosa, e le polveri a sola nitrocellulosa.

Per la ricerca della formaldeide mi sono giovato della bella reazione di Rimini [2], la quale permette di svelare la presenza anche di piccolissime quantità di tale sostanza, e che consiste, come è noto nel trattare i liquidi che la contengono con cloridrato di fenilidrazina e nitroprussiato sodico: per aggiunta di alcali si forma una colorazione azzurra che poi lentamente volge verso il rosso.

Si pone un frammento dell'esplosivo, qualche centigrammo, sul fondo di uu tubo da saggio e si riscalda con cautela fino a che è avvenuta la deflagrazione: assieme a quello dei vaposi rossi, si avverte subito l'odore pungente di cui ho fatto parola. Dopo raffreddamento si pone acqua fino alla metà del tubo da saggio; ma siccome il liquido contiene acido nitroso, che reagirebbe subito per conto proprio con la fenilidrazina e turberebbe la reazione, così è necessario aggiungere dapprima carbonato sodico; si agita, si aggiunge il cloridrato di fenilidrazina con un paio di goccie di soluzione re-

[1] Ricerche eseguite nel R. Laboratorio per le sostanze esplosive in Roma.

[2] Bull. Soc. chim. de France (3) *20* (1898), 896.

cente di nitroprussiato sodico: si agita, dopo un paio di minuti si rende alcalino con potassa e così comparisce immediatamente la caratteristica colorazione azzurra. È sufficiente qualche centigrammo di esplosivo per colorare intensamente tutto il contenuto di un ordinario tubo da saggio. Se anche la reazione è molto sensibile, ciò dimostra che la formaldeide si forma sempre in quantità notevole.

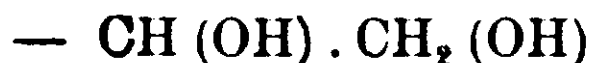
In questo modo si comportano la balistite, le corditi e le polveri infumi contenenti solamente nitrocellulosa, accuratamente private dal solvente residuo.

Con la nitroglicerina sola non ho ancora provato.

La presenza dell'aldeide formica non era stata ancora riscontrata fra i prodotti di deflagrazione delle polveri contenenti nitrocellulose; il prof. Angeli mi ha detto di non averne trovata parola nei trattati sopra le materie esplosive e per la nitroglicerina e nitrocellulosa separate nemmeno nei grandi trattati di chimica organica. Solamente nelle celebri Ricerche di Sir Frederick Abel si trova un cenno sopra un « odore pungente », oppure sopra un « odore pungente nel quale però non si riconobbe quello dell'acido nitroso », che manifesta la nitrocellulosa per azione della luce [1] oppure del calore [2], senza che sia però determinato a quale prodotto tale odore sia dovuto.

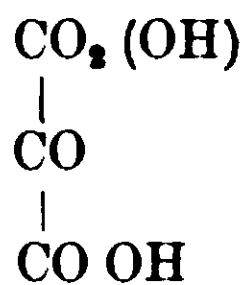
Ancora non è possibile di stabilire a quale reazione sia da attribuirsi la formazione della formaldeide; non sono note le formole di struttura delle nitrocellulose e nemmeno quella della cellulosa, ed in ogni caso si tratta di processi molto complicati.

Si comprende subito però che la formaldeide potrebbe derivare da residui:

$$— CH(OH).CH_2(OH)$$

che forse preesistono nella nitrocellulosa, ovvero da catene analoghe che possono formarsi in una prima fase della decomposizione, in seguito ai cosiddetti processi di denitrazione. È noto infatti che per azione del calore oppure della luce, dalla nitrocellulosa si formano prodotti che riducono il liquido di Fehling; ed O. Silberrad e

(1) Abel. Unterauchuugen über Schiessbaumwolle. Traduzione del dottore B. Plens. Parte II (Berlino, 1907), pagg. 17, 18, 20 e seg.
(2) Ibid., pagg. 61, 62 e seg.

R. Crosbie Farmer [1] hanno trovato che la nitrocellulosa, per azione del calore, fornisce anche acido ossipiruvico:

$$\begin{array}{l} CO_2(OH) \\ | \\ CO \\ | \\ CO\,OH \end{array}$$

Si comprende subito come queste sostanze possano scindersi ulteriormente con formazione di aldeide formica.

Accennerò infine che la presenza di formaldeide è molto probabilmente in relazione anche con l'ossido di carbonio e con l'idrogeno

$$COH_2 = CO + H_2$$

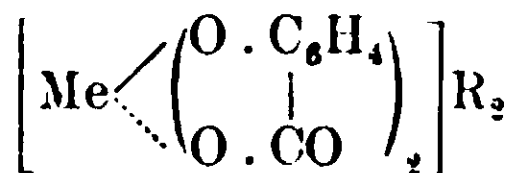
che si riscontrano fra i prodotti di esplosione della nitrocellulosa.

Appena le altre occupazioni me lo permetteranno, vedrò se è possibile riscontrare la formaldeide anche nelle polveri avariate, giacchè in questo caso la sua presenza potrebbe interessare forse quanto quella dei prodotti nitrosi.

« Sali interni » dell'osmio esavalente del cobalto e del nichel con l'acido salicilico.

Nota di G. A. BARBIERI.

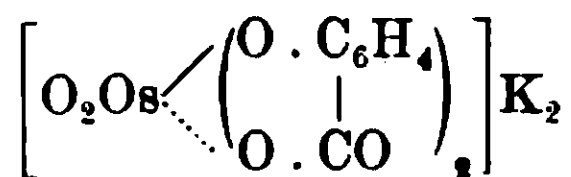
I sali complessi che vari metalli pesanti formano, in soluzione alcalina, con l'acido tartarico e con l'acido salicilico, furono da me interpretati [2], mediante la teoria della coordinazione, come « sali interni ». La costituzione dei cupro-, pallado-, vanadil-salicilati, venne rappresentata con la formula generale

$$\left[Me \left\langle \left(\begin{array}{l} O\,.\,C_6H_4 \\ \quad\;\; | \\ O\,.\,CO \end{array} \right)_2 \right. \right] R_2$$

A questa formula corrispondono anche i salicilati complessi di osmile, di cobalto e di nickel descritti nella presente Nota.

(1) Journal of the chemical Society, luglio 1906, pag. 1183.

(2) G. A. Barbieri, Rendiconti Accad. Lincei, XXIII, 2° sem., 47-408 (1914); XXIV 1° sem., 605 (1915).

Osmil-salicilato di potassio

$$\left[O_2Os\left\langle\begin{matrix}O\,.\,C_6H_4\\|\\O\,.\,CO\end{matrix}\right)_2\right]K_2$$

In 10 cc. di acqua si sciolsero gr. 9 di salicilato potassico, poi si aggiunsero gr. 2 di osmiato potassico, preparato riducendo con alcool una soluzione di tetrossido di osmio e potassa caustica. Una parte dell'osmiato subito si sciolse, con colorazione rosso-bruna; il resto passò in soluzione soltanto aggiungendo al liquido, ch'era diventato fortemente alcalino, acido salicilico, in sostanza, fino a reazione neutra. Dopo alcuni minuti cominciarono a depositarsi cristalli aghiformi rosso-bruni, lucenti. Essi vennero separati per filtrazione alla pompa, lâvati ripetutamente con alcool metilico. e in fine seccati nel vuoto su anidride fosforica.

All'analisi qualitativa mostrarono di contenere osmio. acido salicilico e potassio.

La determinazione quantitativa dell'osmio, che è sempre un'operazione molto delicata, causa l'estrema tendenza che ha questo elemento ad ossidarsi all'aria e a volatilizzare come OsO_4, è particolarmente difficile in presenza di sostanze organiche.

Dopo vari tentativi di dosare l'osmio, precipitandolo da soluzioni acquose con sali di idrazina, con solfato ferroso. con alluminio, ho trovato conveniente operare nel modo che segue.

La sostanza, pesata in una navicella di porcellana. venne introdotta in una canna di vetro infusibile, nella quale si fece passare, prima una corrente di idrogeno purissimo del tutto esente da ossigeno; poi, insieme con l'idrogeno, una corrente di acido cloridrico gazoso. Per azione dell'acido cloridrico, la sostanza dapprima annerì: poi mentre si scaldava gradatamente il tubo in corrispondenza della navicella, cedette, sotto forma di fumi bianchi, tutto il suo acido salicilico. che andò a depositarsi nelle parti fredde della canna.

Terminata la sublimazione dell'acido salicilico, si scacciò l'idrogeno e l'acido cloridrico con una corrente di anidride carbonica, si lasciò raffreddare la canna in corrente di questo gas, poi dopo pesata la navicella, se ne esaurì il contenuto (osmio metallico e cloruro

potassico) seccato con acqua. L'osmio venne raccolto sopra due filtri sovrapposti e di peso eguale: nel filtrato si dosò il potassio. I filtri con l'osmio vennero seccati nel vuoto su anidride fosforica, poi si pesò l'osmio insieme col filtro interno, mettendo come tara, sull'altro piatto della bilancia, il filtro esterno.

Il carbonio venne dosato nel composto mediante la combustione. Fu necessario d'impedire che il tetrossidod i osmio che si forma nell'ossidazione del composto e che è molto volatile, andasse a finire negli apparecchi a potassa. A tal uopo venne interposto tra la canna da combustione e gli apparecchi di assorbimento un tubo a pomice imbevuta di una soluzione di solfato di idrazina. E' evidente che con tale disposizione non si potè dosare l'idrogeno. Il dosamento dell'idrogeno in una sostanza organica contenente osmio è un problema analitico che non è stato ancora risolto [1]. Del resto, nel nostro caso speciale, il dosamento dell'idrogeno non aveva molto interesse, perchè la sostanza organica (acido salicilico), contenuta nel composto, era di composizione nota.

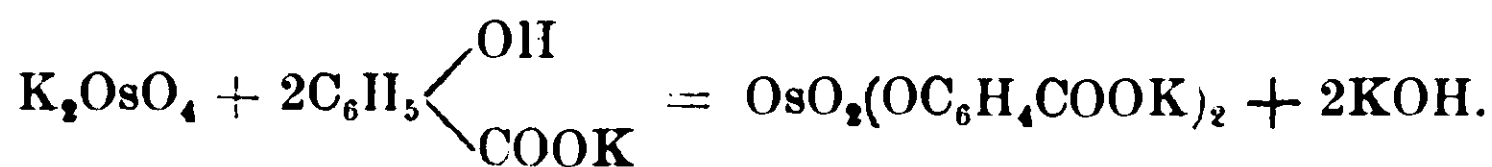
Gr. 0,3618 di sostanza, scaldati in corrente di idrogeno e acido cloridrico, diedero gr. 0,2219 di residuo (Os + KCl) ; poi gr. 0,1204 di osmio e gr. 0,1090 di K_2SO_4.

Gr. 0,3033 di sostanza diedero gr. 0,3218 di CO_2.

	Trovato	Calcolato per $OsC_2(OC_6H_4COOK)_2$
O + KCl	61.32	61,07
Os	33,28	33,31
K	13,51	13,64
C	28.94	29,31

Che si tratti realmente di un composto dell'osmio esavalente, è facile dimostrare, trattandolo con una soluzione concentrata di potassa caustica, che lo trasforma in osmiato potassico riconoscibile dai caratteristici cristalli rosso-violetti.

La reazione che conduce alla formazione dell'osmilsalicilato potassico è la seguente:

$$K_2OsO_4 + 2C_6H_5\begin{cases}OH\\COOK\end{cases} = OsO_2(OC_6H_4COOK)_2 + 2KOH.$$

[1] C. Paal e C. Amberger. Berichte. *40*, 1395 (1907).

La reazione non è quantitativa, perchè, come è detto più sopra, la potassa caustica che si libera, dà origine alla reazione inversa. Aggiungendo acido salicilico, o anche acido acetico, la potassa caustica viene salificata, e tutto l'osmiato si trasforma nel composto complesso.

L'osmil-salicilato di potassio si scioglie in acqua senza decomporsi. Dalle sue soluzioni acquose concentrate cristallizza inalterato, per aggiunta di un eccesso di un sale di potassio molto solubile, per esempio l'acetato. Se, invece di un sale di potassio, si aggiunge un sale di ammonio, o di rubidio, o di cesio, precipitano i rispettivi osmil-salicilati.

Queste reazioni provano che il composto è realmente un sale alcalino di un acido osmil-salicilico.

La tendenza del radicale osmilico OsO_2 a formare con residui acidi (Cl , Br , NO_2 , C_2O_4) anioni complessi, è già nota per le ricerche di Vèzes [1] e di Wintrebert [2].

L'osmil-salicilato di potassio si avvicina in special modo all'osmil-ossalato di potassio

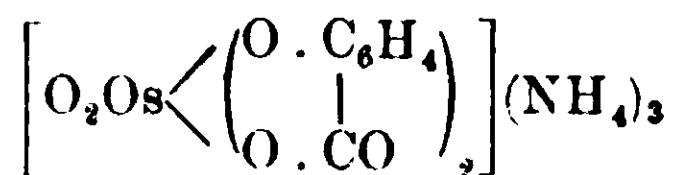
$$\left[O_2Os\left(\begin{matrix}O\,.\,C_6H_4\\ |\\ O\,.\,CO\end{matrix}\right)_2\right]K_2 \qquad \left[O_2Os\left(\begin{matrix}O\,.\,CO\\ |\\ O\,.\,CO\end{matrix}\right)_2\right]K_2$$

e ciò conferma l'analogia di costituzione tra ossalati e salicilati complesi, messa da me in evidenza nelle Note su citate.

L'osmil-salicilato di potassio, allo stato solido, è abbastanza stabile all'aria e alla luce. In soluzione acquosa si decompone facilmente, specie a caldo, depositando biossido idrato di osmio, e dando un liquido verde. Dall'acido cloridrico concentrato viene trasformato, all'ebullizione, in un bel sale cristallizzato in ottaedri di color rosso rubino, che all'analisi risultò essere cloroosmiato potassico K_2OsCl_6. (Trovato Os 39,66 %; K 16,16 %. Calcolato Os 39,63 %; K 16,23 %).

[1] Bulletin Société chim., XXVII, 569 (1899).
[2] Ann. Chim. Phys. (7), XXVIII, 15 (1903).

Osmil-salicilato di ammonio.

$$\left[O_2Os\left\langle\begin{pmatrix}O\,.\,C_6H_4\\ |\\ O\,.\,CO\end{pmatrix}_2\right.\right](NH_4)_2$$

Se ad una soluzione concentrata di osmiato sodico si aggiunge salicilato di sodio e acido salicilico sino a reazione neutra, si ottiene un liquido rosso bruno dal quale non si deposita alcun prodotto. Se ad esso si aggiunge cloruro di ammonio. in soluzione concentrata o in sostanza, si ha tosto formazione di una sostanza cristallizzata in aghi rosso-bruni che contengono osmio, acido salicilico e ammoniaca.

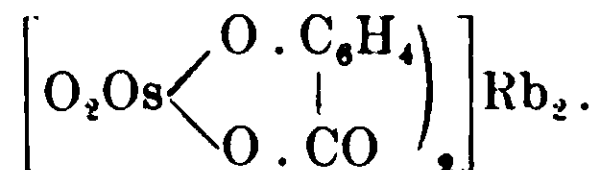
Gr. 0,3658 di sostanza, scaldati in corrente di idrogeno e acido cloridrico gazoso, diedero gr. 0,1336 di osmio,

Gr. 0,5018 di sostanza, previa eliminazione dell'osmio con solfato ferroso, diedero, per trattamento con soda caustica, ammoniaca che neutralizzzò cc. 18,5 di soluzione $\frac{10}{n}$ di acido solforico.

	Trovato	Calcolato per $OsO_2(OC_6H_4COONH_4)_2$
Os	36.53	36,79
N	5,16	5.27

L'osmil-salicilato di ammonio rassomiglia, nell'aspetto e nelle proprietà all'osmil-salicilato di potassio. E' soltanto molto più solubile in alcool.

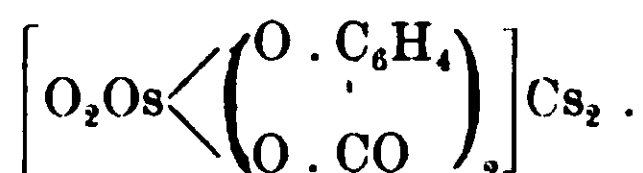
Osmil-salicilaio di rubidio

$$\left[O_2Os\left\langle\begin{pmatrix}O\,.\,C_6H_4\\ |\\ O\,.\,CO\end{pmatrix}_2\right.\right]Rb_2.$$

Una soluzione concentrata di osmil-salicilato di sodio, preparata come si è detto sopra, addizionata ad una soluzione concentrata di cloruro di rubidio, si rapprende, dopo alcuni minuti, in una melma cristallina, che contiene aghi microscopici, trasparenti, rosso bruni. Il prodotto, spremuto alla pompa, lavato con alcool e seccato nel vuoto su anidride fosforica, diede all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,4235 di sostanza diedero gr. 0,1225 di osmio e gr. 0,1540 di RbCl (determinati nella soluzione neutra col metodo di Mohr).

	Trovato	Calcolato per $OsO_2(OC_6H_4COORb)_2$
Os	28,93	28,66
Rb	25,86	25,67

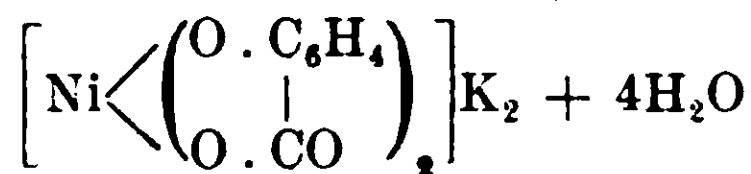
Osmil-salicilato di cesio

$$\left[O_2Os\left<\begin{pmatrix}O\,.\,C_6H_4\\ |\\ O\,.\,CO\end{pmatrix}_2\right]Cs_2\,.$$

Si prepara dall'osmil-salicilato di sodio con cloruro di cesio. Cristalli aghiformi rosso-bruni.

Gr. 0,2934 di sostanza diedero gr. 0,0730 di osmio e gr. 0,1382 di solfato di cesio.

	Trovato	Calcolato per
Os	24,91	25,10
Cs	34,58	34,92

Nichelo-salicilato di potassio

$$\left[Ni\left<\begin{pmatrix}O\,.\,C_6H_4\\ |\\ O\,.\,CO\end{pmatrix}_2\right]K_2 + 4H_2O$$

Gr. 20 di acido salicilico vennero sciolti in 50 cent. di una soluzione al 30 °|₀ di potassa caustica ; poi si aggiunsero a poco a poco e agitando, gr. 5 di acetato di nickel, sciolti in 20 cc. di acqua : tosto precipitò una polvere verde azzurra, che, dopo circa un quarto d'ora venne seperata per filtrazione alla pompa, lavata più volte con alcool, nel quale è praticamente insolubile, e infine seccata su carta da filtro. Esaminata al microscopio, con forte ingrandimento. essa appare costituita da minutissimi cristalli.

Per ottenere lo stesso prodotto in cristalli ben formati, si scioglie la polvere in acqua in presenza di acido salicilico (circa 6 gr. di acido salicilico per 10 gr. di polvere secca) ; si filtra, e al liquido verde, che contiene salicilato di nickel e salicilato di potassio,

si aggiunge una soluzione concentrata di potassa caustica. Precipita subito lo stesso prodotto di prima, ma in cristalli laminari che ricordano quelli del cupri-salicilato di potassio.

Per dosare il nickel in questo composto, dapprima lo si calcinò fortemente per eliminare tutta la sostanza organica; si esaurì con acqua il residuo, fino a scomparsa della reazione alcalina nel filtrato: l'ossido di nickel, così ottenuto, venne calcinato e ridotto in corrente di idrogeno, poi sottoposto a nuovo lavaggio e nuova riduzione.

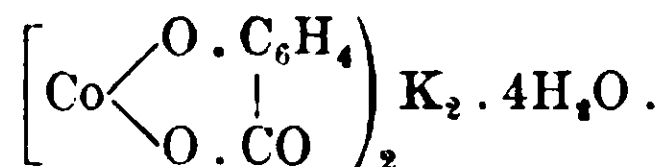
Gr. 0,9760 di sostanza diedero gr, 0,1177 di nickel e gr. 0,3550 di solfato potassico.

Gr. 0.2130 di sostanza, bruciati con bicromato, diedero gr. 0,2762 di CO_2 e gr. 0.0651 di acqua.

	Trovato	Calcolato per $Ni(OC_6H_4COOK)_2$
Ni	12,06	12,20
K	16,32	16,26
C	35,36	34,93
H	3,42	3,35

Il nickel-salicilato di potassio è pochissimo solubile in acqua: la soluzione assume tosto reazione alcalina, e finisce col depositare un sale basico amorfo. Non è quindi possibile di eseguire, con questo composto, le reazioni di doppio scambio descritte per i cupri-, i pallado e gli osmil-salicilati. Tuttavia, data l'analogia di composizione che esiste tra il nickelo-salicilato potassico $Ni(OC_6H_4COOK)_2 4H_2O$ e il cnpri-salicilato potassico $Cu(OC_6H_4COOK)_2 . 4H_2O$, è naturale di attribuire al primo la costiluzione che fu possibile di dimostrare per quest'ultimo.

Cobalto salicilato di potassio

$$\left[Co\begin{matrix}\diagup O . C_6H_4 \\ \quad\quad | \\ \diagdown O . CO\end{matrix}\right)_2 K_2 . 4H_2O .$$

Gr. 20 di acido salicilico vennero sciolti in 50 cc. di una soluzione al 30 $^0/_0$ di potassa caustica; poi si aggiunse, a poco a poco e agitando, una soluzione di acetato di cobalto (gr. 5 in 20 cc. di acqua). Il liquido dapprima rosso-violaceo, diventa rapidamente giallastro,

mentre si separa una polvere cristallina rosea, costituita da squamette microscopiche trasparenti.

L'analisi che venne eseguita, come fu detto per il composto di nickel, diede i seguenti riultati:

Gr. 0.8523 di sostanza diedero gr. 0,1021 di coballo e gr. 0,3029 di K_2SO_4.

Gr. 0,2342 di sostanza, bruciati con bicromato, diedero gr. 0,3019 di CO_2 e gr. 0,0718 di H_2O.

	Trovato	Calcolato per $Co(OC_6H_4CGOK)_2 . 4H_2O$
Co	11,97	12,25
K	15,90	16,25
C	35,16	34,90
H	3 43	3,35

Il cobalto-salicilato di potassio è pochissimo solubile in acqua, dalla quale viene decomposto come il sale di nickel.

Ferrara — Laboratorio di Chimica generale dell'Università.

Gli ammoniacati dei sali d'argento.

Nota III. di G. BRUNI e G. LEVI.

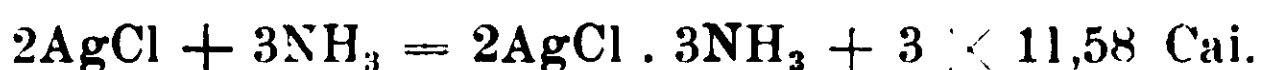
Facendo seguito alle nostre ricerche precedentemente pubblicate in questa rivista [1] riferiamo in questa nota i risultati delle nostre ricerche termochimiche ed elettrochimiche sugli ammoniacati di argento.

MISURE TERMOCHIMICHE.

Sulla termochimica degli ammoniacati d'argento non abbiamo che due lavori notevoli; il primo sui cloruri d'argento ammoniacale di Isambert [2] e il secondo sul nitrato d'argento ammoniacale di Berthelot e Delépine [3]. Isambert faceva reegire nel vaso calorimetrico l'ammoniacato del cloruro d'argento con un eccesso di acido clori-

[1] Gazzetta chim. ital., *46,* b, 17, 235 (1916).
[2] C. R. *86* [I], 968 (1878).
[3] C. R. *129* [II], 326 (1899).

drico; i valori da lui ottenuti *riferiti ad un equivalente* NH_3 sono + 10,54 Cal. per la formazione del composto $AgCl . 3NH_3$ e + 11,58 Cal. per il composto $2AgCl . 3NH_3$ da cui si deduce per la reazione: $2AgCl . 3NH_3 + 3NH_3 = 2[AgCl . 3NH_3]$ un effetto termico di + 9,50 Cal. sempre riferite ad un equivalente di NH_3. Da questi dati risulta che il calore svolto dalla combinazione delle prime molecole di ammoniaca è sensibilmente più forte.

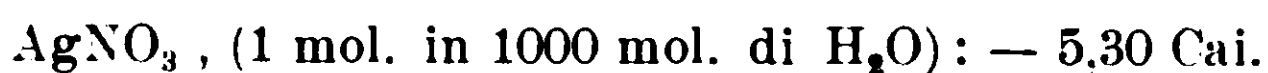
$$2AgCl + 3NH_3 = 2AgCl . 3NH_3 + 3 \times 11,58 \text{ Cal.}$$
$$2AgCl . 3NH_3 + 3NH_3 = 3[AgCl . 3NH_3] + 3 \times 9,50 \text{ Cal.}$$

Berthelot e Delépine hanno studiato il calore di formazione dell'ammoniacato $AgNO_3 . 2NH_3$; noi abbiamo ritenuto questo studio sotto un certo punto incompleto e lo abbiamo esteso al composto $AgNO_3 . 3NH$; avendo ripetuto le esperienze di B. e D. riportiamo, alle singole misure, i valori trovati da questi autori; abbiamo infine condotto misure perfettamente analoghe per il perclorato d'argento studiando i due ammoniacati $AgClO_4 . 2NH_3$ e $AgClO_4 . 3NH_3$. Osserviamo che la ricerca sarebbe stata più interessante se si fosse potuta estendere a sali come il nitrito ed il clorito di argento, che danno ammoniacati con 1, 2 e 3 mol. di NH_3; ma data la mediocre solubilità dei due sali e la scomponibilità degli acidi corrispondenti non fu possibile eseguire misure su questi ammoniacati.

Le misure furono da noi eseguite impiegando sempre soluzioni $N/_{10}$ rispetto ad un equivalente di NH_3; operammo in vaso d'argento dorato con agitatore ad elica pure di argento dorato: la capacità del recipiente era di 500 ecc. Il vaso superiore del calorimetro era di vetro; le letture vennero eseguite con termometri che permettevano di apprezzare $1/_{1000}$ di grado. La temperatura media alla quale le esperienze furono condotte fu di 12°. Ogni valore numerico è la media di tre, o di almeno due misure.

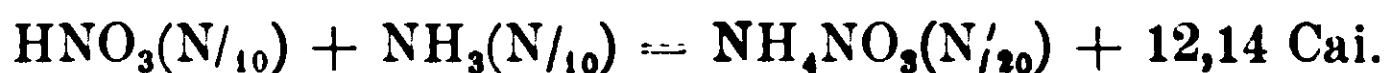
Nitrato di argento ammoniacale. $AgNO_3 . 2NH_3$.

Determinammo il calore di soluzione del nitrato d'argento puro e quello dell'ammoniacato e trovammo i seguenti valori:

$AgNO_3$, (1 mol. in 1000 mol. di H_2O): — 5,30 Cal.

$AgNO_3$. $2NH_3$ (1 mol. in 1000 mol. di H_2O): — 9,05 Cal.

Thomsen [1] ha trovato per un mol. in 200 mol. di H_2O: — 5,44 Cal. come calore di soluzione di $AgNO_3$ e B. e D. pel composto $AgNO_3 . 2NH_3$ hanno ottenuto — 8,58 Cal. per 1 mol. di sostanza in 2 litri di acqua e — 8,96 Cal. in 4 litri di acqua.

Determinammo il calore di formazione dell'ammoniacato in soluzione in due modi: direttamente per reazione fra nitrato d'argento ed ammoniaca, indirettamente per neutralizzazione dell'ammoniaca dell'ammoniacato con acido nitrico. Per avere valori esattamente confrontabili determinammo il calore di neutralizzazione fra acido nitrico ed ammoniaca:

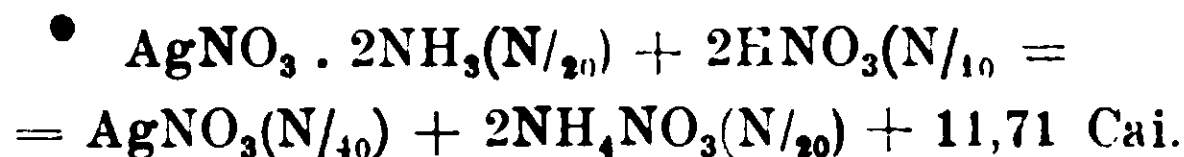
$$HNO_3(N/_{10}) + NH_3(N/_{10}) = NH_4NO_3(N/_{20}) + 12,14 \text{ Cal.}$$

Questo valore è in buon accordo con Thomsen [2]: + 12,32 Cal.; notevolmente diverso da Berthelot [3]: + 12,6 Cal.

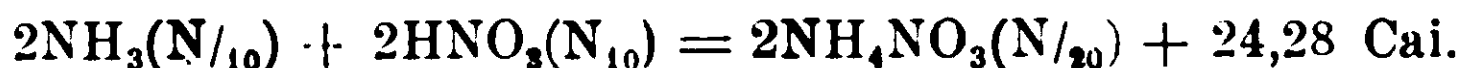
Per la reazione diretta ottenemmo:

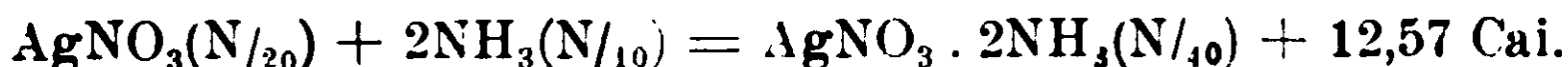
$$AgNO_3(N/_{20}) + 2NH_3(N/_{10} = AgNO_3 . 2NH_3(N/_{40}) + 12,79 \text{ Cal.}$$

Operando in soluzioni dieci volte più concentrate B. e D. trovarono 13,35 Cal. Facciamo osservare che in Gmelin-Kraut V-2 pg. 68 (1914) è riportato per errore il valore 12,25 Cal. come calore di formazione dell'ammoniacato, mentre questo valore che pure si trova nella memoria degli A.A. è l'effetto termico della reazione di neutralizzazione dell'ammoniacato con acido nitrico.

Per la neutralizzazione dell'ammoniaca dell'ammoniacato con acido nitrico abbiamo avuto:

$$AgNO_3 . 2NH_3(N/_{20}) + 2HNO_3(N/_{10} =$$
$$= AgNO_3(N/_{40}) + 2NH_4NO_3(N/_{20}) + 11,71 \text{ Cal.}$$

Siccome abbiamo visto sopra che:

$$2NH_3(N/_{10}) + 2HNO_3(N_{10}) = 2NH_4NO_3(N/_{20}) + 24,28 \text{ Cal.}$$

deduciamo indirettamente per la reazione di formazione:

$$AgNO_3(N/_{20}) + 2NH_3(N/_{10}) = AgNO_3 . 2NH_3(N/_{40}) + 12,57 \text{ Cal.}$$

(1) Landolt-Börnstein Tab., 4ª Ed., pag. 881.
(2) Thermochemische Untersuchungen, I, pg. 321.
(3) Landolt-Börnstein Tab., 4ª Ed., pg. 873.

B. e D. in soluzione dieci volte più concentrate trovarono 12,25 Cai., da cui dedussero per la reazione diretta 13,15 Cai. Facendo la media dei valori ottenuti da noi coi due metodi si ha pel calore di formazione dell'ammoniacato in soluzione + 12,28 Cai. Tenendo conto del calore di solozione del composto $AgNO_3 . 2NH_3$ e del calore di soluzione dell'ammoniaca in acqua (+ 8,6 Cai.) ([1]) si ha utilizzando l'equazione: Calore di formazione dell'ammoniacato solido + calore di soluzione dell'ammoniacato = calore di soluzione dell'ammoniaca + calore di soluzione del nitrato d'argento + calore di formazione dell'ammoniacato in soluzione; riferendoci ad una grammi-molecola di sostanza:

$AgNO_3$ solido + $2NH_3$ gas = $AgNO_3 . 2NH_3$ solido + 33,64 Cai,

B. e D. trovarono 34 Cai.

Nitrato di argento ammoniacale $AgNO_3 . 3NH_3$.

B. e D. non hanno studiato il calore di formazione di questo composto; solo hanno osservato che l'aggiunta di più di due equivalenti di NH_3 non provoca un effetto termico sensibile, ciò che anche noi abbiamo riscontrato.

Essendo sempre le soluzioni impiegate $N/_{10}$ rispetto all'ammoniaca così furono di $^1/_3$ più diluite delle precedenti rispetto al sale di argento.

Pel calore di soluzione del nitrato d'argento trovammo:

$AgNO_3$ (1 moi. in 1600 mol. di H_2O): — 5,70 Cai.

Berthelot ([2]) trovò lo stesso valore — 5,7 Cai. per 1 mol. di sale sciolta in 470 e 940 mol. di H_2O.

Per l'ammoniacato $AgNO_3 . 3NH_3$ ottenemmo:

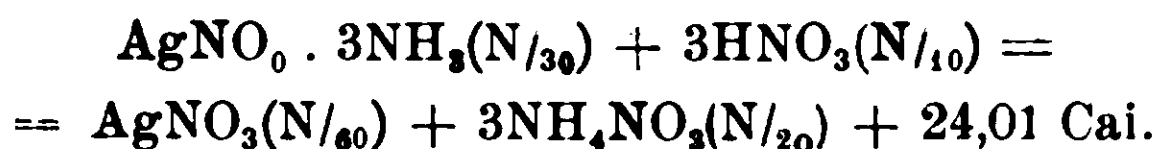
$AgNO_3 . 3NH_3$ (1 mol. in 1600 mol. di H_2O) — 10,44 Cai.

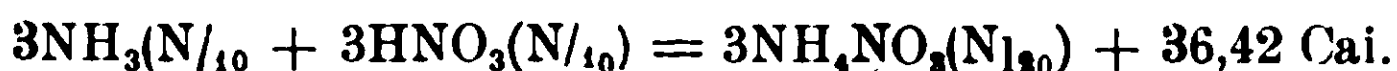
La reazione di formazione in soluzione ci diede un calore sensibilmente uguale a quello dell'ammoniacato precedente con $2NH_3$:

$AgNO_3(N/_{30}) + 3NH_3(N/_{10}) = AgNO_3 . 3NH_3(N/_{30})$ + 12,75 Cai.

([1]) Landolt-Börnstein Tab., 4ª Ed., pg. 851.
([2]) Landolt-Börnstein Tab., 4ª Ed., pg. 881.

Per la reazione di neutralizzazione dell'ammoniacato con acido nitrico ottenemmo:

$$AgNO_0 . 3NH_3(N/_{30}) + 3HNO_3(N/_{10}) =$$
$$= AgNO_3(N/_{60}) + 3NH_4NO_3(N/_{20}) + 24,01 \text{ Cai.}$$

Abbiamo ottenuto (v. sopra):

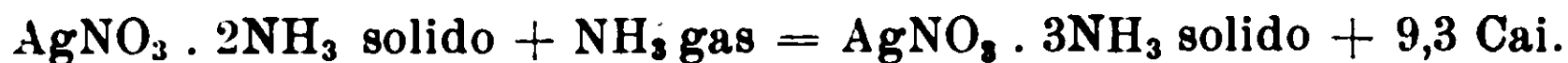
$$3NH_3(N/_{10} + 3HNO_3(N/_{10}) = 3NH_4NO_3(N|_{80}) + 36,42 \text{ Cai.}$$

si deduce quindi per la reazione di formazione diretta + 11,41 Cai. e facendo la media fra i due valori + 12,58 Cal.

Il calore di formazione in soluzione dell'ammoniacato con $3NH_3$ è uguale a quello del composto con $2NH_3$; il primo è cioè completamento scisso in soluzione nel composto con $2NH_3$ ed in ammoniaca libera; non esiste quindi che allo stato solido.

Con un calcolo perfettamente analogo a quello indicato pel composto $AgNO_3 . 3NH_3$ deduciamo come calore di formazione dell'ammo niacato con $3NH_3$ riferendoci ad una grammimolecola:

$$AgNO_3 \text{ solido} + 3NH_3 \text{ gas} = AgNO_3 . 3NH_3 \text{ solido} + 42,94 \text{ Cai.}$$

e per la reazione:

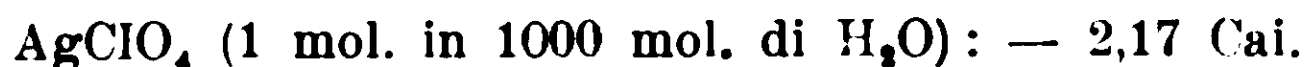
$$AgNO_3 . 2NH_3 \text{ solido} + NH_3 \text{ gas} = AgNO_3 . 3NH_3 \text{ solido} + 9,3 \text{ Cai.}$$

Il calore di addizione della terza molecola di ammoniaca pur essendo minore di quello delle prime due è tuttavia assai notevole.

Perclorato di argento ammoniacale. $AgClO_4 . 2NH_3$.

Conducemmo per il perclorato di argento uno studio perfettamente analogo: dobbiamo solo far osservare che bisogna avere speciali precauzioni pesando il perclorato d'argento e ciò per la sua forte deliquescenza; pel calore di soluzione del perclorato d'argento puro, che non era noto, trovammo.

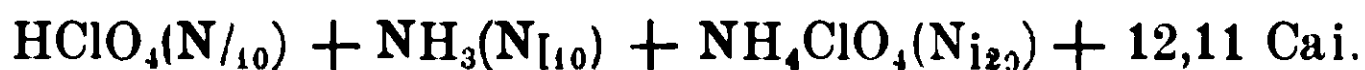
$$AgClO_4 \text{ (1 mol. in 1000 mol. di } H_2O): - 2,17 \text{ Cai.}$$

e per quello dell'ammoniacato:

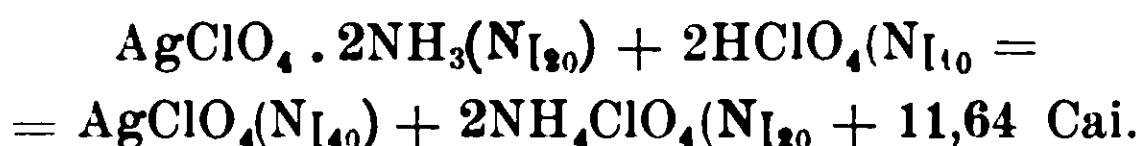
$$AgClO_4 . 2NH_3 \text{ (1 mol. in 1000 mol. di } H_2O: - 10,71 \text{ Cai.}$$

Il calore di formazione diretta dell'ammoniacato in soluzione risultò:

$$AgClO_4N[_{20}) + 2NH_3(N[_{10}) = AgClO_4 . 2NH_3(N|_{40}) + 12,85 \text{ Cai.}$$

Per avere valori perfettamente confrontabili misurammo il calore di neutralizzazione fra acido perclorico ed ammoniaca come precedentemente avevamo fatto per acido nitrico ed ammoniaca:

$$HClO_4(N/_{10}) + NH_3(N|_{10}) + NH_4ClO_4(N|_{20}) + 12,11 \text{ Cal.}$$

Berthelot [1] in soluzioni di doppia concentrazione trovò + 12.90 Cal.

Per la reazione di neutralizzazione dell'ammoniacato con acido perclorico ottenemmo:

$$AgClO_4 . 2NH_3(N|_{20}) + 2HClO_4(N|_{10} =$$
$$= AgClO_4(N|_{40}) + 2NH_4ClO_4(N|_{20} + 11,64 \text{ Cal.}$$

da cui, tenendo, conto della reazione di neutralizzazione sopra indicata, si dednce per la reazione diretta + 12,58 Cal. e come media fra le due reazioni + 22,71 Cal.

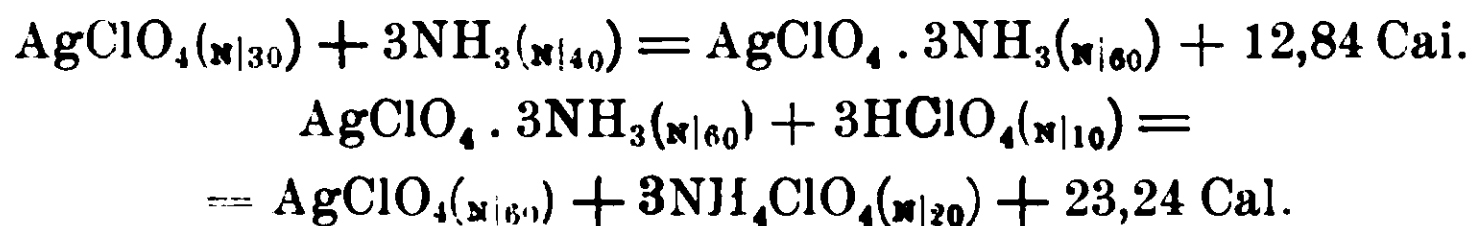
Si ottiene quindi come calore di formazione dell'ammoniacato allo stato solido, riferendoci ad una grammimolecola di sostanza:
$AgClO_4$ solido + $2NH_3$ gas = $AgClO_4 . 2NH_3$ solido +38,40 Cal.

Perclorato di argento ammoniacale. $AgClO_4 . 3NH_3$.

Come calore di soluzione di questo ammoniacato ottenemmo:

$$AgClO_4 , 3NH_3 \text{ (1 mol. in 1600 mol. di } H_2O) - 11,18 \text{ Cal.}$$

Il calore di formazione in soluzione, sia direttameete che dedotto per neutralizzazione, risultò uguale a quello del composto con $2NH_3$:

$$AgClO_4(N|_{30}) + 3NH_3(N|_{40}) = AgClO_4 . 3NH_3(N|_{60}) + 12,84 \text{ Cal.}$$
$$AgClO_4 . 3NH_3(N|_{60}) + 3HClO_4(N|_{10}) =$$
$$= AgClO_4(N|_{60}) + 3NH_4ClO_4(N|_{20}) + 23,24 \text{ Cal.}$$

da cui si deduce per la reazione diretta + 13,09 Cal. e come media + 12,96 Cal.

Il calore di formazione dell'ammoniacato solido è quindi riferito ad una grammimolecola di sostanza:

$AgClO_4$ solido + $3NH_3$ gas = $AgClO_4 . 3NH_3$ solido + 47.77 Cal.

[1] Ann. Chim. Phys 27 (5), 214 (1882).

e per la reazione:

$$AgClO_4 2NH_3 \text{ solido} + NH_3 \text{ gas} = AgClO_4 . 3NH_3 \text{ solido} + 9,3 \text{ Cal.}$$

Non riportiamo le analisi dei prodotti impiegati perchè adoperammo gli stessi prodotti. le cui analisi furono da noi riferite in una nota precedente (loc. cit.).

Il calore di addizione della terza molecola di ammoniaca è identico in entrambi i casi; quello delle prime due molecole differisce invece sensibilmente (4,76 Cal.).

Facciamo anche osservare che il valore 9,3 Cal. è assai prossimo a quello trovato da Isambert (9,5 Cal.) per l'addizione della terza molecola di ammoniaca al cloruro di argento. Risulterebbe quindi da questi dati che il calore di formazione dell'ammoniacato con $2NH_3$ è uguale per i differenti sali in soluzione, ma differisce allo stato solido poichè è legato alla differenza fra i calori di soluzione dell'ammoniacato e del sale puro e questi valori variano da sale a sale; il calore di addizione della terza molecola di ammoniaca sarebbe invece costante ed indipendente, almeno entro certi limiti dalla natura del residuo acido. Ciò è in perfetto accordo con la concezione che si ha di questi complessi, che cioè le molecole di ammoniaca siano *direttamente legate all'atomo del metallo.*

Notiamo anche la forte differenza fra il calore di soluzione degli ammoniacati e quello del sale puro; ciò è in perfetta analogia col comportamento dei sali anidri e dei sali idrati; è ben noto infatti che i sali idrati si sciolgono in acqua con un effetto termico negativo assai più notevole dei corrispondenti sali anidri, anzi per parecchi di questi l'èffetto termico è addirittura positivo. Ancora una volta risulta quindi evidente la perfetta analogia fra ammoniacati ed idrati.

Misure di forza elettromotrice.

Sugli ammoniacati d'argento in soluzione sono state eseguite ricerche elettrochimiche da parecchi autori. Bodländer e Fittig [1] hanno dedotto, mediante misure di solubilità e di potenziale sul nitrato e sugli alogenuri di argento l'esistenza del complesso $Ag(NH_3)_2$ in so-

[1] Z. f. phys. chem. *9*, 730. (1892) e *39* 597 (1902).

luzione. H. Euler [1] dalle misure di conduttività di soluzioni ammoniacali di ossido d'argento, dedusse che l'idrato argentammonico è una base forte e confermò i risultati di Bodländer e Fittig. Kohlschütter e Fischmann [2] misurarono il potenziale di soluzioni ammoniacali di nitrato di argento rispetto ad una soluzione di $AgNO_3\ ^N/_{10}$, trovarono che solo una piccola parte dell'argento si trova sotto forma di Ag e che vi è invece una forte concentrazione di OH'ioni in soluzione.

Noi abbiamo eseguito misure di potenziale per soluzioni di nitrato e di nitrico di argento; lo prime allo scopo di vedere come varia il potenziale dell'argento rispetto ad una soluzione di un suo sale quando si aggiungano anche forti quantità di ammoniaca: le seconde per stabilire se nel caso dei nitrito, che dà il composto $AgNO_2 . NH_3$, le misure di potenziale potessero dare qualche indizio sull'esistenza di questo composto.

Impiegammo il metodo a compensazione di Poggendorff e come istrumento indicatore del punto nullo l'elettrometro capillare; la pila campione era un elemento Weston controllato dalla Reichsanstalt di Berlino.

Le esperienze furono eseguite a 15°; il filo d'argento facente da elettrodo fu galvanicamente ricoperto d'argento impiegando come bagno il cianuro doppio d'argento e potassio.

Le misure della forza elettromotrice della pila:

$$Ag \parallel AgNO_3(N|10) + XNH_3 \mid NaNO_3(N|10) \mid KCl(N|10) \mid HgCl \mid Hg$$

ci diedero il seguente risultato:

(1) Ber. *36*, 1854 (1903).
(2) Lieb. Ann. *387*, 93 (1912).

Concentrazione della soluzione in		Rapporto $\frac{NH_3}{AgNO_3}$	Potenziale in volta
$AgNO_3$	NH_3		
N/10	O	0	+0,407
»	N/20	0,5	+0,389
»	N/10	1	+0,374
»	N/7,5	1,5	+0,340
»	N/5	2	+0,177
»	N/4	2,5	+0,111
»	N/2,5	4	+0,049
»	N/2	5	+0,029
»	N/1,5	7,5	+0,002
»	N	10	—0,017
»	2N	20	—0,055
»	3N	30	—0,077
»	4N	40	—0,093
»	5N	50	—0,107
»	6N	60	—0,119
»	7N	70	—0,129
»	8N	80	—0,138
»	10N	100	—0,156

Per la pila:

$Ag \mid AgNO_2(N/50) + XNH_3 \mid NaNO_2(N/10) \mid KCl(N/10) \mid HgCl \mid Hg$

ottenemmo i seguenti valori:

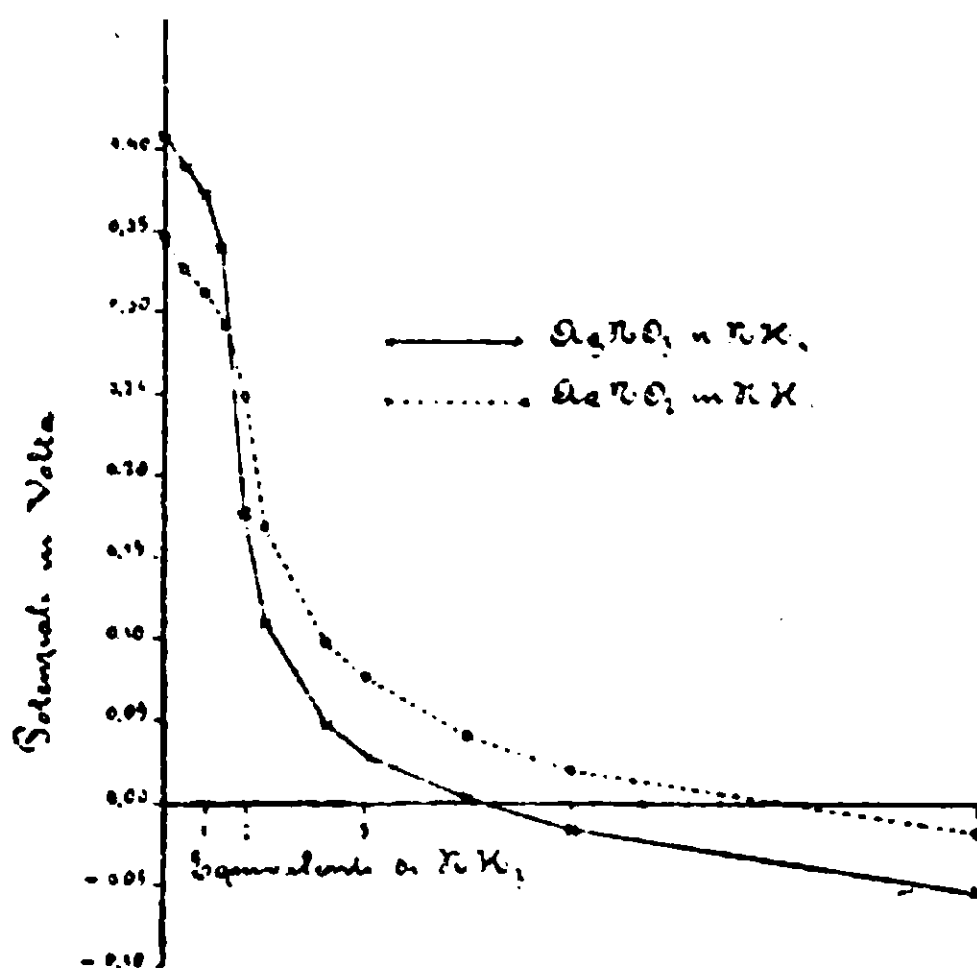
Concentrazione della soluzione in		Rapporto $\frac{NH_3}{AgNO_2}$	Potenziale in volta
$AgNO_2$	NH_3		
N/50	O	0	+ 0,346
»	N/100	0,5	+ 0,326
»	N/50	1	+ 0,311
»	N/37,5	1,5	+ 0,291
»	N/25	2	+ 0,248
»	N/20	2,5	+ 0,169
»	N/12,5	4	+ 0,098
»	N/10	5	+ 0,076
»	N/7,5	7,5	+ 0,041
»	N/5	10	+ 0,019
»	N/2,5	20	− 0,019
»	N/1,67	30	− 0,043
»	N/0,8	40	− 0,055
»	N	50	− 0,065

Data la piccola solubilità del nitrito d'argento dovemmo impiegare soluzioni N/$_{50}$ anzichè N/$_{10}$ come nel caso del nitrato.

Nel diagramma qui accanto riportato sono tracciate gratificamente le due curve ottenute coi valori soprariportati; a tratto continuo quella del nitrato, punteggiata quella del nitrito.

Da esso risulta evidente che il comportamento del nitrito è del tutto analogo a quello del nitrato; non si ha cioè alcun indizio della formazione del complesso $AgNO_2 . NH_3$ ma solo del complesso $AgNO_2 . 2NH_3$ che è al contrario assai evidente. La curva del nitrato mostra come l'ione $Ag(NH_3)_2$ sia solo in piccola parte scisso nei suoi costituenti;

nel caso del nitrito la scissione è un po' maggiore; ciò verosimilmente perchè la soluzione è notevolmente più diluita.

Poichè il composto $AgNO_2 . NH_3$ si separa per raffreddamento delle soluzioni ammoniacali acquose (v. Reychler loc. cit.) ci siamo domandati come mai non si abbia alcun indizio di formazione di questo composto nella soluzione acquosa. Lo abbiamo preparato secondo Reychler ed abbiamo realmente ottenuto il composto che egli descrive: Reychler dice che i cristalli lavati con acqua perdono il loro

splendore, egli li seccava quindi in una corrente di aria secca; non si tratta di una semplice perdita di splendore, ma come noi abbiamo notato di qualcosa di ben più profondo. Abbiamo constatato che i cristalli di $AgNO_3 . NH_3$ trattati con acqua si scompongono completamente dando un deposito giallo, assai più chiaro del composto primitivo, in minuti cristalli; deposito che è costituito da $AgNO_2$ puro; nella soluzione si trova una corrispondente quantità di nitrito con la totalità dell'ammoniaca, si trova quindi il composto $AgNO_2 . 2NH_3$. Ciò è in perfetto accordo col comportamento riscontrato da Reychler pel composto $AgNO_2 . NH_3$, egli dice infatti che il composto trattato con ioduro di etile reagisce in due fasi e cioè prima scindendosi così:

$$2[AgNO_2 . NH_3] = AgNO_2 + AgNO_2 . 2NH_3$$

Il nitrito d'argento formatosi reagisce poi secondo la nota reazione con l'ioduro di etile mentre l'ammoniacato con $2NH_3$ rimane inalterato.

Il prodotto della formula $AgNO_2 . NH_3$ è purtuttavia da ritenersi un composto ben definito; ha forma cristallina propria ([1]) e caratteristica, ma piuttosto che riguardarsi come un monoammoniacato del nitrito d'argento deve considerarsi a nostro parere come un sale doppio fra $AgNO_2$ e $AgNO_2 . 2NH_3$. In accordo con ciò sta il fatto da noi riscontrato che se in luogo di impiegare un equivalente di NH_3 in soluzione concentrata 12 a 16 volte normale si opera con la stessa quantità di ammoniaca in soluzione normale, per raffreddamento della soluzione si separa $AgNO_2$ e non $AgNO_2 . NH_3$.

In tal modo può spiegarsi l'apparente eccezione del nitrito (e analogamente del clorito d' argento), che soli fra i composti di acidi ossigenati danno ammoniacati della formula $AgXO_2 . NH_3$. I triammoniacati non entrano in questione, poichè sono composti ottenuti per via secca completamente scindibili con acqua; nè le misure termochimiche, nè quelle di potenziale ne rivelano l'esistenza in soluzione.

É interessante notare che possiamo dare una spiegazione del tutto analoga per l'esistenza del composto $AgNO_3 . NH_3$.

Questa questione è stata discussa fra Reychler e Kuriloff ([2]) quest'ultimo venendo alla conclusione che il presunto composto fosse un miscuglio di $AgNO_3$ e $AgNO_3 . 2NH_3$. Reychler convenne in parte in ciò, ma ritenne il miscuglio ben più intimo e disse trattarsi verosimilmente di soluzione solida.

Recentemente poi Reychler ([3]) ha studiato la quantità Ag_2O precipitato da una soluzione di $AgNO_3$ per aggiunta di quantità variabili di ammoniaca ed è venuto alla conclusione dell'esistenza in soluzione di un composto acquoammoniacale: $Ag(NH_3)(H_2O)NO_3$. Non abbiamo potuto vedere che il riassunto nel Chemical Abstracts ([4]), non possiamo quindi entrare nel merito del lavoro.

([1]) Fock. Z. f. Kryst. *17,* 177 (1889).

([2]) Ber. *16,* 990 (1883); J. Soc. Ph. Ch. russe. *34,* 843 (1912); J. de Chimie Physique *1,* 845 (1903).

([3]) Bul. Soc. Chim. Belg., *28,* 198 (1914).

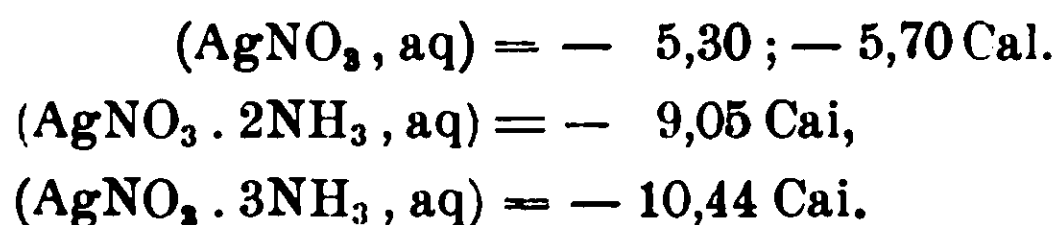
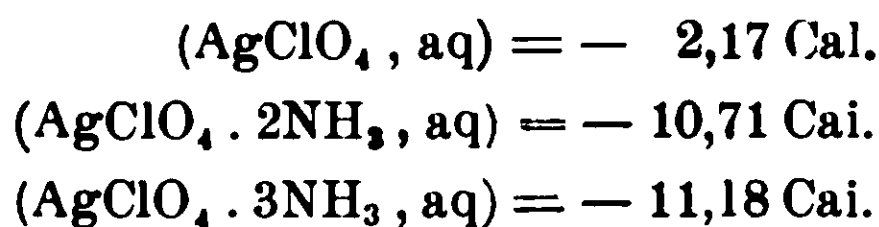
([4]) Chem. Abstr., *10,* 25, (1916).

Riteniamo anche nel caso del nitrato d'argento che non si tratti che di un sale doppio, e ciò per il fatto che trattando del nitrato d'argento in soluzione assai concentrata a moderato calore con un equivalente di ammoniaca abbiamo ottenuto un liquido perfettamente limpido (il più delle volte abbiamo avuto un leggero annerimento ai bordi del recipiente), che col raffreddamento si rapprende in aghi bianchi. Questo prodotto trattato con acqua dà immediatamente deposito bruno di ossido d'argento, il che si può spiegare con la scissione del composto nei due costituenti, che restando in questo caso entrambi in soluzione reagiscono l'uno sull'altro.

Riassunto.

I. Abbiamo determinato i seguenti valori termochimici:

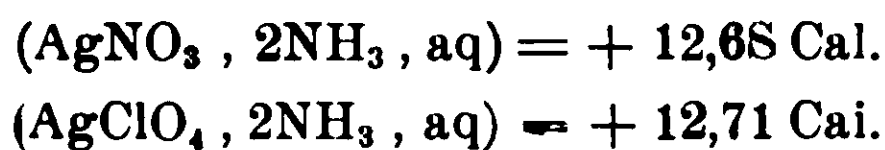
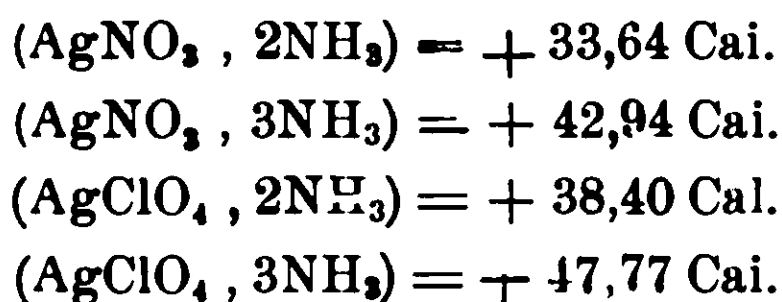
Calori di soluzione:

$$(AgNO_3, aq) = - 5{,}30 ; - 5{,}70 \text{ Cal.}$$
$$(AgNO_3 . 2NH_3, aq) = - 9{,}05 \text{ Cal,}$$
$$(AgNO_3 . 3NH_3, aq) = - 10{,}44 \text{ Cal.}$$

Dei due valori dati per $AgNO_3$ il primo si riferisce ad 1 gr. mol. in 1000 il secondo in 1600 mol. di acqua.

$$(AgClO_4, aq) = - 2{,}17 \text{ Cal.}$$
$$(AgClO_4 . 2NH_3, aq) = - 10{,}71 \text{ Cal.}$$
$$(AgClO_4 . 3NH_3, aq) = - 11{,}18 \text{ Cal.}$$

Calori di formazione in soluzione:

$$(AgNO_3, 2NH_3, aq) = + 12{,}68 \text{ Cal.}$$
$$(AgClO_4, 2NH_3, aq) = + 12{,}71 \text{ Cal.}$$

Calori di formazione allo stato solido:

$$(AgNO_3, 2NH_3) = + 33{,}64 \text{ Cal.}$$
$$(AgNO_3, 3NH_3) = + 42{,}94 \text{ Cal.}$$
$$(AgClO_4, 2NH_3) = + 38{,}40 \text{ Cal.}$$
$$(AgClO_4, 3NH_3) = + 47{,}77 \text{ Cal.}$$

II. Dai dati termochimici risulta che in soluzione non esistono che i diammoniacati; i triammoniacati, il cui calore di formazione

allo stato solido è notevole, sono in soluzione completamente scissi nel composto con $2NH_3$ e ammoniaca libera.

III. Le misure di forza elettromotrice mettono in evidenza l'esistenza del complesso $Ag(NH_3)_2$, e *solo di questo composto*, anche pel nitrito d'argento.

IV. Il composto $AgNO_2 . NH_3$ è da rignardarsi a nostro parere come un sale doppio $AgNO_2 . (AgNO_2 . 2NH_3)$. Analoga spiegazione può darsi pel composto $AgNO_3 . NH_3$ la cui esistenza è stata così discussa.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

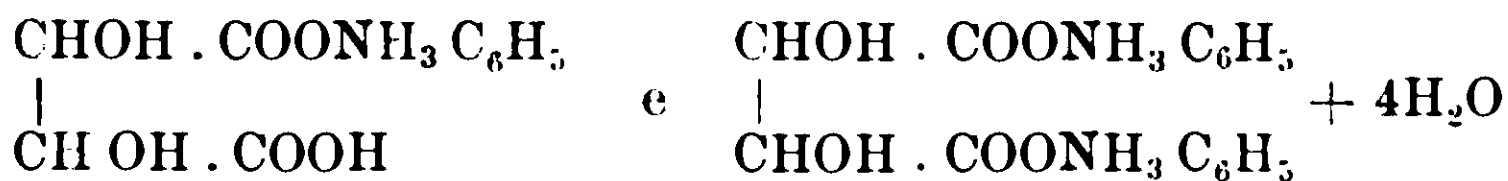
Amidi ed imidi tartariche.

Nota I. di L. CASALE.

Acido d-tartrico ed anilina.

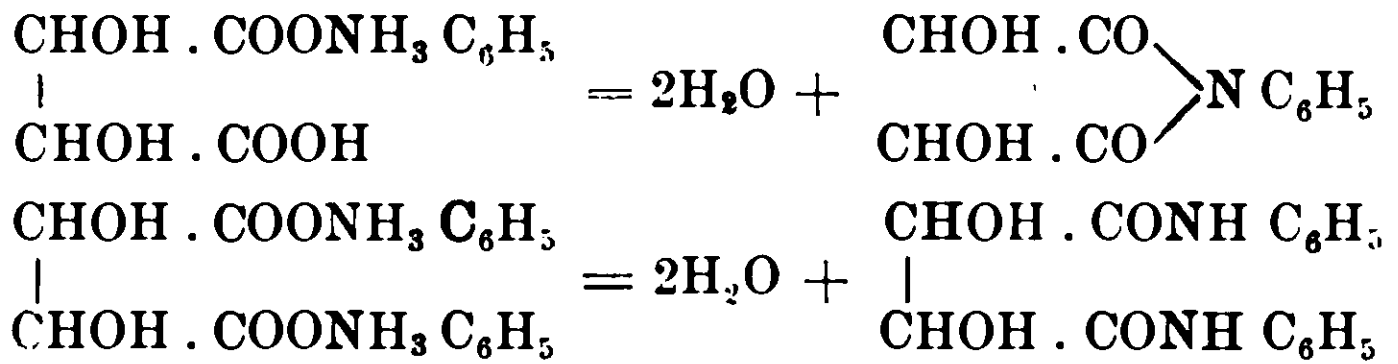
I derivati d-tartarici dell'anilina furono già oggetto di diversi studi, ma nella maggior parte di questi non si tenne conto delle proprietà ottiche o non furono studiate le proprietà chimiche con sufficiente esattezza. Colpiscono in special modo le contraddizioni sul più importante di questi derivati, la d-feniltartrimide. Nelle stesse condizioni in cui Arppe ([1]) ottiene questo composto in due supposte modificazioni allotropiche Bischoff e Nastvogel ([2]) ottengono solo acido tartranilico. E della stessa sostanza Frankland e Slator ([3]) determinano il potere rotatorio in soluzione acquosa a 20° di concentrazione 0,5964, mentre la sua solubilità in acqua alla stessa temperatura ha un valore assai inferiore a tale concentrazione.

L'acido d-tartrico forma coll'anilina due sali, quello acido e quello neutro,

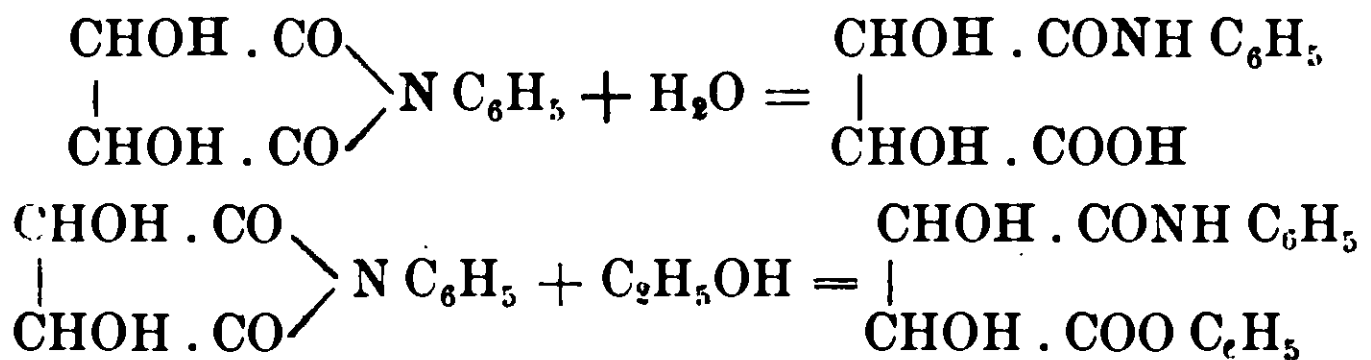
$$\begin{array}{l} CHOH . COONH_3 C_6H_5 \\ | \\ CH OH . COOH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} CHOH . COONH_3 C_6H_5 \\ | \\ CHOH . COONH_3 C_6H_5 \end{array} + 4H_2O$$

([1]) A., *93*, 353.
([2]) B., *23*. 2047.
([3]) C., *1904*, I., 83.

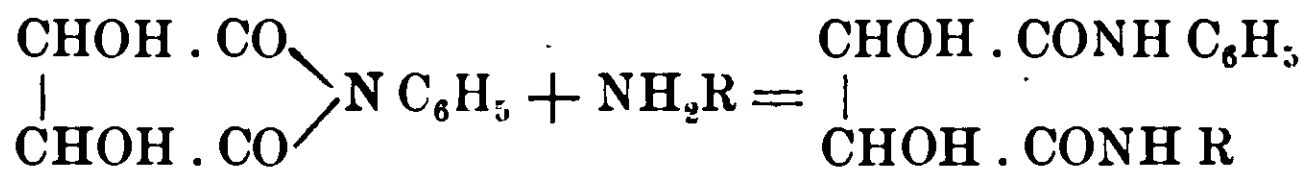
I due sali anidri per azione del calore eliminano acqua di costituzione trasformandosi nell'imide e nell'amide corrispondenti:

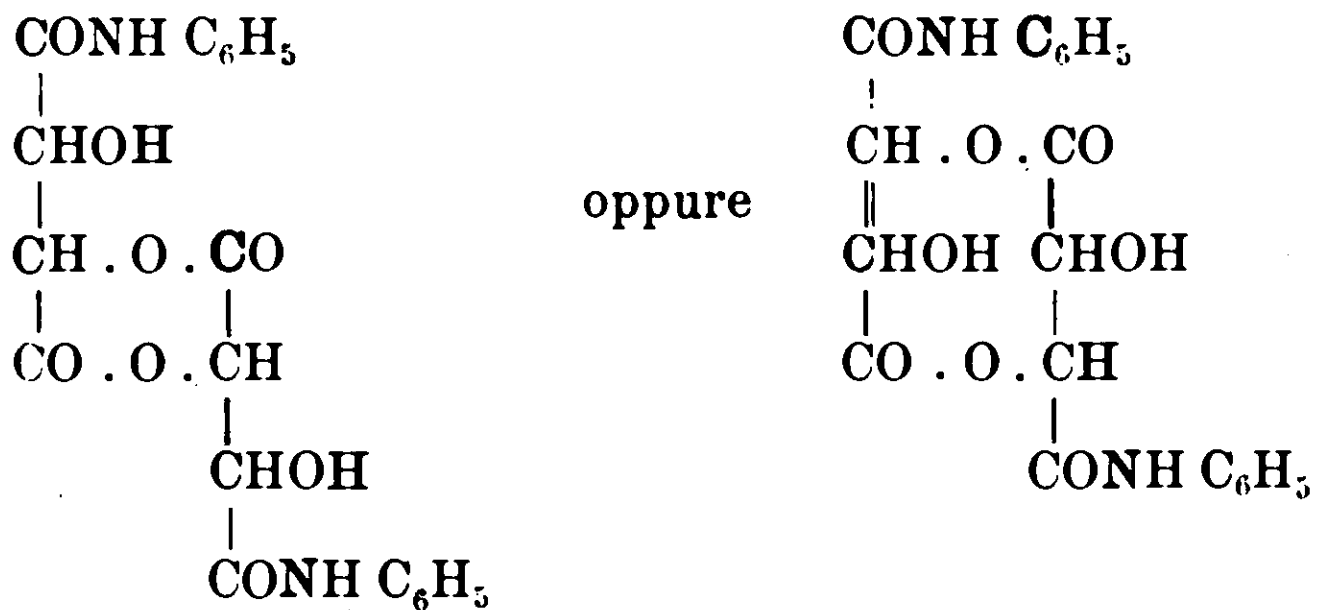
$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,COONH_3\,C_6H_5 \\ | \\ CHOH\,.\,COOH \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} CHOH\,.\,CO \diagdown \\ \qquad\qquad\quad > N\,C_6H_5 \\ CHOH\,.\,CO \diagup \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,COONH_3\,C_6H_5 \\ | \\ CHOH\,.\,COONH_3\,C_6H_5 \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} CHOH\,.\,CONH\,C_6H_5 \\ | \\ CHOH\,.\,CONH\,C_6H_5 \end{array}$$

La feniltartrimide assume facilmente una molecola di acqua od una molecola di alcool per dare, nel primo caso, un acido ammico, nel secondo caso, un etere dello stesso acido:

$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > N\,C_6H_5 \\ CHOH\,.\,CO \diagup \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CHOH\,.\,CONH\,C_6H_5 \\ | \\ CHOH\,.\,COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > N\,C_6H_5 \\ CHOH\,.\,CO \diagup \end{array} + C_2H_5OH = \begin{array}{l} CHOH\,.\,CONH\,C_6H_5 \\ | \\ CHOH\,.\,COO\,C_2H_5 \end{array}$$

e colla stessa facilità questa imide si combina con una molecola di ammoniaca o di qualunque amina per dare una diamide:

$$\begin{array}{l} CHOH\,.\,CO \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad > N\,C_6H_5 \\ CHOH\,.\,CO \diagup \end{array} + NH_2R = \begin{array}{l} CHOH\,.\,CONH\,C_6H_5 \\ | \\ CHOH\,.\,CONH\,R \end{array}$$

Il comportamento chimico di questo composto aveva fatto nascere il dubbio che invece di una amide potesse essere un lattide di costituzione:

$$\begin{array}{ll} CONH\,C_6H_5 & \\ | & \\ CHOH & \\ | & \\ CH\,.\,O\,.\,CO & \\ | \qquad\quad\;\; | & \\ CO\,.\,O\,.\,CH & \\ \qquad\quad\;\; | & \\ \qquad\quad\;\; CHOH & \\ \qquad\quad\;\; | & \\ \qquad\quad\;\; CONH\,C_6H_5 & \end{array} \qquad \text{oppure} \qquad \begin{array}{l} CONH\,C_6H_5 \\ | \\ CH\,.\,O\,.\,CO \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CHOH\;\;CHOH \\ | \qquad\quad\;\; | \\ CO\,.\,O\,.\,CH \\ \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; CONH\,C_6H_5 \end{array}$$

ma la determinazione del peso molecolare fatta in acetone escluse in modo assolato trattarsi di una lattide.

d-Tartrati di anilina.

$C_4H_5O_6 . C_6H_5NH_2$. e $C_4H_4O_6 . 2C_6H_5NH_2 + 4H_2O$

Il primo si ottiene puro e con rendimento quantitativo versando in una soluzione alcoolica di acido tartarico una corrispondente quantità di anilina. pure disciolta in alcoal.

Esso è insolubile nei comuni solventi organici, solubile in acqua dalla quale si separa per concentrazione e raffreddamento della soluzione in belie tavole rombiche che non contengono acqua di cristallizzazione. Si fonde decomponendosi a 187°-188° (corr.).

Il sale neutro di cui alcuni autori negarono la possibilità di formazione si può ottenere operando nel seguente modo:

Ad una soluzione calda di 30 g. di tartrato acido di anilina in 100 cc. di acqua si aggiungono 30 cc. di anilina distillata di fresco, agitando il miscuglio. La base passa in parte in soluzione ed in parte galleggia in forma oleosa alla superficie. Agitando a brevi intervalli il miscuglio rafireddantesi si osserva che l'anilina indisciolta rimane separata dal resto fino a che la temperatura è discesa a circa 45°. Allora quasi improvvisamente tutta l'anilina entra in soluzione e subito si separano abbondanti cristalli. Questi, dopo raffreddamento, si filtrano alla pompa, si lavano ripetutamente con alcool assoluto e si lasciano asciugare in essicatore colorato. Essi sono costituiti da candide tavole prismatiche che si fondono decomponendosi a 191° (corr.).

Gr. 1,4845 del sale mantenuto per alcune ore fino a costanza di peso a 100° perdette g. 0,2738 del peso primitivo: cioè su cento parti di sostanza la quantità di acqua perduta ammonta a 18,5, mentre in base alla formola $C_{16}H_{20}O_6N_2 . 4H_2O$ la quantità di acqua di cristallizzazione su 100 parti di sale ammonta a 18,0 parti. Th. Percy Hilditch attribuisce invece allo stesso sale [1] tre molecole di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2618 di sale diedero cc. 15,2 di azoto a 16° e 749 mm. di Hg cioè in cento parti in peso:

	Azoto
Trovato	6,73
Calcolato per $C_{16}H_{28}C_{10}N_2$	7,00

(1) C., *1911*, I, 1114.

Che si tratti del tartrato neutro oltre che dai dati analitici sopra esposti è dimostrato dal suo comportamento all'azione del calore. Mentre infatti il tartrato acido di anilina, mantenuto per più ore a 138°-140°, si trasforma per la maggior parte in feniltartrimide, il tartrato neutro, nelle stesse condizioni, dà luogo invece a formazione quasi esclusiva di tartranilide secondo le equazioni sopra scritte. Questa trasformazione insieme alla determinazione del potere rotatorio di cui già ho riferito in una precedente pubblicazione tolgono ogni dubbio sulla identità del sale neutro.

d-Feniltartrimide o tartranil.

Preparazione. — Si dispone il tartrato acido di anilina ben secco in sottile strato entro una capsula piatta o un cristallizzatnre e si mantiene il recipiente per alcune ore in una stufa regolafa a 135°-136°. È bene rimescolare ogni tanto, e, quando la sostanza, che dapprima tende a formare grumi, si è trasformata in una polvere gialliccia ben secca, la reazione è finita.

Si tratta allora con acqua bollente nella quale si scioglie in massima parte e per filtrazione si separa la parte insolubile (circa il 5 % del prodotto greggio costituita essenzialmente da tartranilide). Col raffreddamento si deposita dalla soluzione il tartranil, quasi insolubile in acqua fredda, insieme a piccole quantità di acido tartranilico che vengono eliminate ricristallizzando il prodotto da acido acetico glaciale. Concentrando le acque madri si ottiene esclusivamente acido tartranilico. Il rendimento complessivo dei due prodotti raggiunge il 90 % del prodotto greggio. La feniltartrimide cristallizza dall'acido acetico glaciale in foglie perlacee dai riflessi paglierini fondentisi a 255° (corr.). Nella fusione il composto si decompone.

Determinazione dell'azoto. — I. g. 0,2134 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto a 19° e 747 mm.

II. g. 0,1852 di sostanza diedero cc. 11,0 di azoto a 18,4 e 749 mm.; cioè su cento parti in peso.

	Azoto	
Trovato	I 6,68	II 6,85
Calcolato per $C_{10}H_9O_4N$	6,77	

Solubilità in acqua. — Allo stato puro la sna solubilità in acqua fredda è molto piccola ed il valore assoluto di essa non si può stabilire a causa della sua trasformabilità, per quanto lenta a freddo, in acido tartranilico. Gg. 0,4161 di tartranil purissimo agitati in 100 cc. di acqua distillata a 20° impiegarono quattro giorni a disciogliersi, ma dopo questo tempo la soluzione. che nel primo giorno non mostrava reazione alla carta di tornasole, reagiva nettamente acida. Una porzione di essa evaporata nel vuoto a 20° su acido solforico concentrato lasciò un residuo cristallino bianco fondendosi a 190° e costituito quindi almeno in massima parte da acido tartranilico. Da ciò si deduce che il valore del potere rotatorio di questa innide riportato da P. F. Frankland ed A. Slator [1] per una soluzione acquosa contenente per cento di solvente 0,5964 di feniltartrimide non ha alcuna attendibilità essendo ben più piccolo il valore della solubilità del composto puro. Del resto già il prodotto di partenza usato dai predetti sperimentatori doveva essere inquinato da quantità non trascurabili di acido tartranilico se il suo punto di fusione era 225° cioè inferiore di circa 25° a quello del prodotto puro.

Con acqua bollente il tartranil si idrata rapidamente trasformandosi in acido tartranilico. Perciò se nel trattamento con acqua calda del prodotto greggio della disidratazione del tartrato acido di anilina si prolunga alquanto l'ebollizione, dalla soluzione si separa più solamente acido fenitartrammico. Di qui l'errore di Bischoff e Nastvogel [2] i quali credettero che per l'azione del calore il bitartrato di anilina perdesse una sola molecola di acqua trasformandosi in acido tartranilico.

Dopo questo è evidente che la seconda forma allotropica del tartranil che Arppe [3] otteneva insieme alla forma solita quando cristallizzava dall'acqua questo composto altro non era che acido tartranilico il quale per riscaldamento si ritrasformava in tartranil.

La presenza di un acido facilita la saponificazione dell' imide. Conviene quindi cristallizzare prima il prodotto greggio (contenente sempre un po' di acido tartarico libero in conseguenza della forma-

(1) C., *1904*, I, 83.
(2) B., *23*, 2047.
(3) A., *93*, 352.

zione di tartranilide) da acido acetico glaciale e separare quindi l'imite trattando il prodotto secco con acqua bollente.

Solubilità in alcool metilico. — I. G. 3,8666 di soluzione satura a 18° diedero per evaporazione g. 0,1106 di residuo solido secco.

II. G. 4,835 di soluzione satura a 18° diedero per evaporazione g. O1368 di residuo secco.

Su cento parti in peso di soluzione satura a 18° in alcool metilico sono quindi disciolti secondo la prova I 2,86 parti di sostanza, secondo la II 2,82 parti.

Potere rotatorio in alcool metilico. — Per una soluzione contenente g. 2,584 di sostanza attiva in cento gr. di soluzione ed avente a 15° una densità di 0,8041:

$$[\alpha]_D^{15} = +130°, \text{ da cui } [M] = +269°$$

Determtnazione del peso molecolare in acetone col metodo ebolliscopico. — I. G. 0 0795 di feniltartrimide in g. 7,31 di acetone puro provocarono un innalzamento del punto di ebollizione di 0,10°.

II. G. 0,1083 di sostanza in 7,6 di solvente provocarono un'innalzamento del punto di ebollizione di 0,13°.

III. G. 0,1487 di sostanza in 8,14 di solvente provocarono un'innalzamento del punto di ebollizione oi 0,165°.

Da queste osservazioni si calcolano collo nota formola i pesi molecolari:

I 186; II 188; III 189.

Il peso molecolare calcolato in base alla formola imidica $C_{10}H_9O_4N$ è 207; mentre la formola lattidica soprascritta darebbe un peso molecolare di 414, ed è quindi da escludersi.

Acido d-feniltartrammico o tartranilico.

Si ottiene nell' ebollizione della soluzione acquosa di feniltartrimide e si prepara sciogliendo l'imide nella quantità calcolata di idrato sodico doppio normale, precipitando quindi con acido cloridrico concentrato in leggero eccesso. Ricristallizzato da acido acetico glaciale ha l'aspetto di aghi setacei bianchissimi fondentesi a 194° (corr.). Questo composto ha l'acidità di un acido monobasico debole, come dimostrano le due determinazioni seguenti:

I. G.0,5736 di sostanza richiesero cc. 22,6 di NaOH $N/_{10}$, corrispondenti a g. 0,05198 di Na.

II. G. 0,6254 di sostanza richiesero per la neutralizzazione cc. 24,7 di NaOH $N/_{10}$, corrispondenti a g. 0,05681 di Na; ossia su cento g. di sostanza:

	Na	
Trovato	I. 9,06	II. 9,08
Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5NNa$	10,21	

Determinazione di azoto. — I. G. 0,1973 di sostanza diedero cc. 10,7 di azoto a 21°,5 e 744 mm.

II. G. 0,22 di sostanza diedero cc. 12,9 di azoto a 22° e 742 mm. Cioè su cento parti in peso:

	Azoto	
Trovato	I. 6,15	II. 6,13
Calcolato per $C_{10}H_{11}O_5N$	6,22	

Solubllità in acqua. — Gr. 9,981 di soluzione acquosa satura a 17,4° diedero per evaporazione un residuo di 0,2848. In 100 g. di tale soluzione sono dunque sciolti g. 2,853 di sostanza.

Solubilità in alcool metilico. — Gr. 7,180 di soluzione satura a 14° diedero 2. 1,1248 di residuo solido secco. La solubilità dell'acido tartranilico in alcool metilico a 14° è quindi di g. 15,66 per cento.

Potere rotatorio. — Una soluzione in alcool metilico contenente per cento g. di soluzione g. 2,8010 di sostanza ed avente una densita di 0,8062 mostrò a 15° e con un tubo polarimetrico di 3 dcm. una rotazione assoluta di 7°46'; da cui si calcolano i poteri rotatori specifico e molecolare:

$$[\alpha]_D^{15} = + 114,7 \text{ ed } [M] = + 258.$$

In soluzione acquosa si ebbero i seguenti valori dei poteri rotatori: I. Per una soluzione di $p = 2,4755$; $d_{15} - 1,0082$:

$$l = 5 ; t = 15^{\circ} ; \text{alla luce del sodio } \alpha = 13^{\circ}11' \text{ da cui:}$$

$$[\alpha]_D^{15} = + 105,6^{\circ} \text{ ed } [M] = + 238^{\circ}$$

II. Per $p = 0,8060$; $d_{15} = 1,0024$; $l = 5$ si ebbe $\alpha = 4^{\circ}19'$:

da cui $$[\alpha]_D^{15} = + 106,8 \text{ ed } [M] = + 240,5^{\circ}.$$

Azione del calore sull'acidotar tranilico. — Mentre il tartrato acido di anilina a circa 135° già si trasforma rapidamente in tartranil l'acido tartranilico a tale temperatura non perde acqua con velocità apprezzabile. A 150°-160° la disidratazione si compie invece in poche ore ed il prodotto residuo, leggerissimamente colorato, ricristallizzato da acido acetico glaciale è identico per le proprietà fisiche e chimiche al tartranil ottenuto nei modi sopraesposti. Si è notato che a 150°-160° contemporaneamente alla eliminazione di acqua si ha una notevole sublimazione di prodotto. I cristalli ottenuti per sublimazione, trasparenti, incolori, fortemente rifrangenti si fondono però a 262° (corr.) cioè sette gradi al di sopra del punto di fusione dell'imide ottenuta per cristallizzazione da solventi, mentre all'analisi chimica ed alle altre proprietà chimiche si mostra identico a quest'ultimo composto. I cristalli ottenuti per sublimazione ricristallizzati da acido acetico glaciale dànno il tartranil solito fondentesi a 255° (corr.). Questi fatti condurrebbero all' ipotesi di una seconda forma allotropica dal tartranil stabile a temperatura elevata, se pure non si potrebbe trattare in modo più preciso della forma tantomera delle imidi invano cercata da Ladenburg [1]. Ma la questione attende uno studio più completo.

Sali dell'acido tartranilico.

Tartranilato di sodio. — $C_{10}H_{10}O_5NNa$. Fu preparato aggiungendo alla soluzione acquosa di acido tartranilico la quantità calcolata di idrato sodico e facendo poi evaporare nel vuoto. Quando la maggior parte del sale fu cristallizzata si filtrò dalle poche acque madri residue e si lavò con alcool nel quale il sale è pochissimo solubile. Il tartranilato di sodio così ottenuto ha l'aspetto di fini aghi setacei bianchissimi fondentisi a 226° (corr.).

Gr. 0,3084 di sostanza diedero cc. 14,4 di azoto a 16° e 744 mm. cioè su cento parti in peso.

	Azoto
Trovato	5,79
Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5N\,Na$	5.67

(1) B., *29*,2710.

Potere rotatorio in soluzione acquosa — $p = 1,2696$; $d_{10} = 1.007$:

$$[\alpha]_D^{15} = + 101,25 \text{ ed } [M] = + 250,2$$

Tartranilato di ammonio. $C_{10}H_{14}O_5N_2$. — Fu preparato analogamente al sale sodico evaporando nel vuoto una soluzione di acido tartranilico trattata colla quantità equivalente di ammoniaca acquosa. Si separa così in candidi aghi setacei, Per riscaldamento perde facilmente ammoniaca trasformandosi prima in acido tartranilico e poi in tartranil.

I. Gr. 0,1247 di sostanza diedero cc. 12,5 di azoto a 17° e 739 mm.
II. Gr. 0,1564 » » » » 15,2 » » » 17° » 746 mm.

Cioè su cento parti in peso.

	Azoto	
Trovato	I 11,48	II 11,23
Calcolato per $C_{10}H_{14}O_5N_2$	11,57	

Potere rotatorio in soluzione acquosa = $p = 1,4682$; $d_{15} = 1.0067$.

$$[\alpha]_D^{15} = + 102,2^0 \text{ ed } [M] = + 247,6^0.$$

Tartranilato di bario. $C_{20}H_{20}O_{10}N_2$ Ba. — Si ottiene questo sale in lungqi aghi prismatici trattando una soluzione acquosa diluita e bollente di acido tartranilico con idrato di bario e lasciando poi raffreddare lentamente. In acqua fredda esso è quasi insolubile, si scioglie invece alquanto in acqua calda.

Gr. 0,8892 di sostanza diedero g. 0,3494 di solfato di bario corrispondente a g. 0,2056 di bario. Su cento parti in peso di sostanza sono quindi contenuti parti 23,15 di bario, mentre il calcolato in base alla formola $C_{20}H_{20}O_{10}N_2$ Ba è parti 23,46.

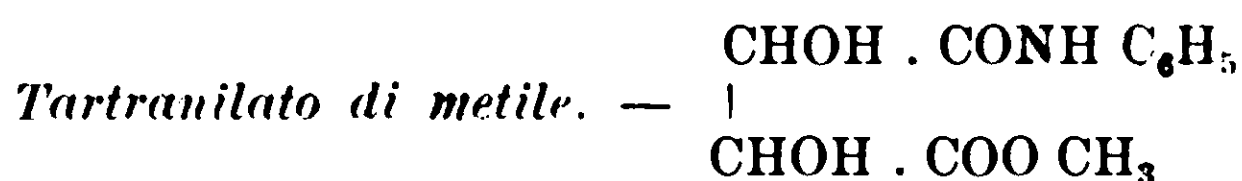
Tartranilato di argento. $C_{10}H_{10}O_5N$ Ag. — Fu preparato decomponendo il sale ammonico neutro con nitrato d'argento. Si ottiene così sotto forma di precipitato bianco caseoso alquanto solubile in acqua calda.

Gr. 0,5348 di sale secco diedero g. 0,172 di argento: ossia su cento gr.

	Argento
Trovato	32,16
Calcolato per $C_{10}H_{10}O_5NAg$	32,5

Eteri dell'acido tartranilico.

Questi eteri si preparano facendo sciogliere a caldo la feniltartrimide negli alcooli corrispondenti assoluti contenenti acido cloridrico o solforico e mantenendo per qualche tempo all'ebollizione. Per raffreddamento o per evaporazione nel vuoto si depositano gli eteri composti in aghi o tavole che si purificano ricristallizzandoli da acido acetico glaciale o da alcool assoluto. Essi sono solubili uegli alcoli, in acido acetico glaciale, meno solubili in acqua, insolubili negli idrocarburi. La loro solubilità in tutti i solventi cresce col crescere del peso molecolare del radicale alcoolico.

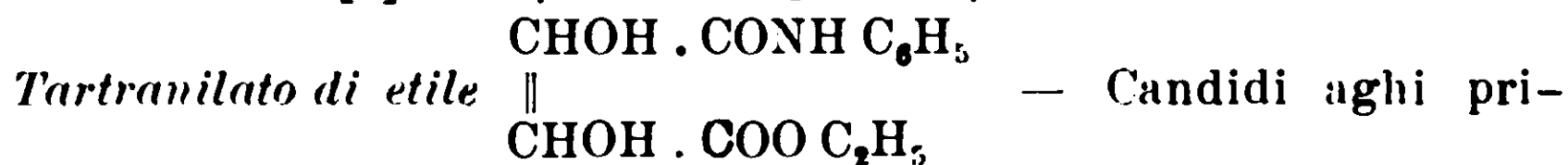
Tartranilato di metile. — $\begin{array}{l} CHOH\ .\ CONH\ C_6H_5 \\ | \\ CHOH\ .\ COO\ CH_3 \end{array}$

Ricristallizzando da acido acetico glaciale si presenta in aghi prismatici incolori fondentisi a 175° (corr.) o in un liquido limpido che per raffreddamento risolidifica indecomposto.

Fu fatta la determinazione del metossile secondo Zeisel:

Gr. 0,2554 di sostanza diedero g. 0,253 di ioduro d'argento, corrispondenti a g. 0,0344 di metossile. Cioè su cento parti in peso.

	Metossile
Trovato	13,07
Calcolato	12,98

Si determinò il potere rotatorio in alcool metilico per una soluzione contenente in 100 cc. g. 1,8360 alla temperatura di 15° con $l = 3$. Si osservò una rotazione di $\alpha = +5°50'$ da cui:

$$[\alpha]_D^{15} = +106° \text{ ed } [M] = +253°.$$

Tartranilato di etile $\begin{array}{l} CHOH\ .\ CONH\ C_6H_5 \\ \| \\ CHOH\ .\ COO\ C_2H_5 \end{array}$ — Candidi aghi prismatici fondentisi a 163° (corr.) senza decomporsi.

Fu determinato l'etossile secondo Zeisel: g. 0,2288 di sostanza diedero g. 0,215 di ioduro d'argento corrispondenti a 0,0412 di etossile. Cioè su cento parti in peso.

	Etossile
Trovato	18,07
Calcolato	17,80

Il potere rotatorio in alcool metilico fu trovato per

$$c = 1,7332 \; ; \; l = 3 \; ; \; t = 15^\circ \quad \alpha = + 5^\circ 21' \text{ da cui :}$$
$$[\alpha]_D^{15} = + 102,4^\circ \text{ ed } [M] = + 260,5^\circ.$$

Tartranilato di propile, $\begin{matrix} CHOH \, . \, CONH \, C_6H_5 \\ \| \\ CHOH \, . \, COO \, C_3H_7 \end{matrix}$ — Cristallizza dall'alcool etilico assoluto in tavole rombiche incolori fondentisi a 161° (corr.) senza decomporsi.

Gr. 0,2640 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto a 15° e 761 mm.; ossia su cento parti in peso.

	Azoto
Trovato	5,50
Calcolato per $C_{13}H_{12}O_5N$	5,25

Il potere rotatorio in alcool metilico per $c = 0,5833 \; ; \; l = 3 \; ; \; t = 15^\circ$ fu trovato $\alpha = + 1^\circ 44'$, da cui :

$$[\alpha]_D^{15} = + 99,1^\circ \text{ ed } [M] = + 265^\circ.$$

Tartranilato di isobutile. $\begin{matrix} CHOH \, . \, CONH \, C_6H_5 \\ \| \\ CHOH \, . \, COO \, C_4H_9 \end{matrix}$ — Cristallizza dall'alcool assoluto in candidi aghi prismatici fondentisi senza decomporsi a 158° (corr.).

Gr. 0,2258 di sostanza diedero cc. 9,7 di azoto a 15° e 753 mm.; cioè su cento parti in peso.

	Azoto
Trovato	5,04
Calcolato per $C_{14}H_{19}O_5N$	4,98

Il potere rotatorio in alcool metilico per $C = 0,90 \; ; \; l = 3 \; ; \; t = 15$ fu trovato $\alpha = + 2^\circ 30'$, da cui :

$$[\alpha]_D^{15} = + 92,6^\circ \text{ ed } [M] = + 260,5^\circ.$$

Tartranilato di isoamile. $\begin{matrix} CHOH \, . \, COHN \, C_6H_5 \\ | \\ CHOH \, . \, COO \, . \, C_5H_{11} \end{matrix}$ — Cristallizza dall'alcool assoluto in fini aghi setacei fondentisi senza decomporsi a 139° (corr.).

Gr. 0,2713 di sostanza diedero cc. 11,2 di azoto a 16° e 750 mm.; cioè su cento parti in peso.

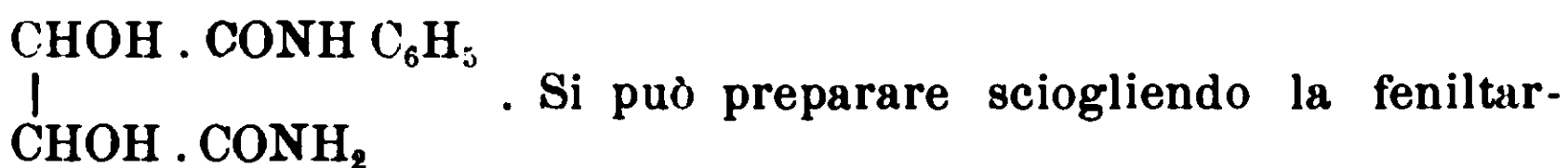
	Azoto
Trovato	4,81
Calcolsto per $C_{15}H_{21}O_5N$	4,75

Potere rotatorio in alcool metilico

Per C = 0,7412 ; l = 3 ; t = 15° si ebbe α = 1°59′, da cui :

$$[\alpha]_D^{15} = +89,2^0 \text{ ed } [M] = +263^0.$$

d-Monofeniltartramide o tartranilamide.

$$\begin{array}{l} CHOH . CONH C_6H_5 \\ | \\ CHOH . CONH_2 \end{array}$$

. Si può preparare sciogliendo la feniltartrimide in ammoniaca concentrata e calda. Per raffreddamento si separa l'amide in belle tavole prismatiche, mentre rimane nelle acque il solubilissimo sale di ammonio dell'acido tartranilico che contemporaneamente si forma in piccola quantità. Si ottiene amide pura e con rendimento quantitativo facendo arrivare in una soluzione concentrata e calda di tartranil in alcool metilico dell'ammoniaca gassosa e secca fino a saturazione. Per raffreddamento la tartranilamide cristallizza abbondantemente in candide foglioline brillanti fondentisi a 226° (corr.) Dalle acque madri per concentrazione si ottiene ancora buona quantità di prodotto puro.

I. Gr. 0,1678 di sostanza diedero cc. 18,2 di azoto a 22° e 742 mm.

II. Gr. 0,1427 di sostanza diedero cc. 15,6 di azoto a 20° e 745 mm.; cioè su cento parti in peso.

		Azoto
Trovato	I, 12,25	II. 12,48
Calcolato		12.50

Solubilità in alcool metilico. — Gr. 4,7816 di soluzione satura a 21°,5 diedero g. 0,0494 di residuo. In cento g, di soluzione satura sono dunque disciolti g. 1,033 di sostanza.

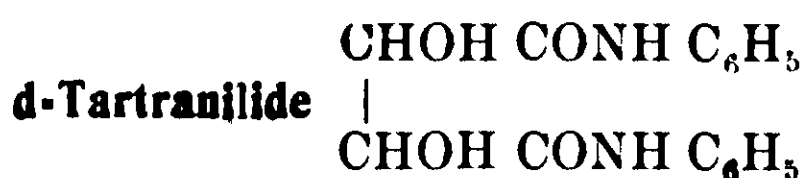
Solubilità in acqua. — Gr. 5,5864 di soluzione satura a 21°,5 diedero g. 0,0264 di residuo. In 100 g. di soluzione satura a tale temperatura sono dunque contenuti g. 0,4726 di sostanza.

Potere rotatorio in soluzione acquosa. — Per una soluzione di

$$p = 0{,}4038 ; d_{15} = 1{,}005 ; t = 15 ; l = 3 \text{ si ebbe } \alpha = 1^{0}41'$$
$$\text{da cui } [\alpha]_{D}^{15} = + 139 \text{ ed } [M] = + 312.$$

Potere rotatorio in alcool metilico. — Essendo

$$p = 1{,}1233 ; d_{15} = 0{,}8052 ; l = 3 ; t = 15^{0} \text{ si ebbe } \alpha = + 4^{0}9'$$
$$\text{da cui } [\alpha]_{D}^{15} = + 153 \text{ ed } [M] = + 343.$$

d-Tartranilide $\begin{array}{l} CHOH\ CONH\ C_6H_5 \\ | \\ CHOH\ CONH\ C_6H_5 \end{array}$

Nella preparazione del tartranil per riscaldamento del tartrato acido di anilina si ottene sempre contemporaneamente anche della tartranilide il cui rendimento cresce col crescere della temperatura alla quale il sale viene mantenuto per la eliminazione dell'acqua di costituzione.

Eseguendo tale operazione a 136° la quantità di tartranilide ammonta a circa il 5 % del prodotto della trasformazione, mentre se si compie la disidratazione alla temperatura di fusione del sale il rendimento di essa arriva al 30 % del prodotto greggio. Si separa dall'imide mediante trattamento con acqua bollente e si cristallizza ripetutamente da acido acetico glaciale. Si ottiene così in leggere foglioline incolore poco solubili nei comuni solventi organici fondentisi a 275° (corr.).

La tartranilide si ottiene con rendimento quasi quantitativo scaldando a 120°-130° un miscuglio di feniltartrimide ed anilina con leggero eccesso di quest'ultima. Questo fatto potrebbe lasciar supporre che nella preparazione della tartranilide coi metodi finora usati si formi dapprima la fenilimide tartarica sulla quale agirebbe poi l'anilina secondo l'equazione generale soprascritta. Nel riscaldamento del tartrato acido di anilina si ha una parziale dissociazione del sale che cresce col crescere della temperatura e la base libera agirebbe così sulla imide che si forma dalla parte indissociata per formare l'imide. Anche operando secondo H. Polixier [1] cioè aggiungendo

[1] B., *24*. 2959.

una parte di acido tartarico a cinque parti di anilina bollente si forma esclusivamente il sale acido che a tale temperatura perde facilmente acqua per dare l'imide su cui agisce poi l'anilina presente in eccesso.

Solubilità in alcool metilico. — Gr. 6.076 di soluzione satura a 20° diedero g. 0,0132 di residuo. In cento di soluzione sono quindi contenuti g. **0,2151** di tartranilide.

Potere rotatorio in alcool metilico. — Per c = 0,1618 ; l = 3 ; t = 15° si ebbe $\alpha = 1^{0}0'$ da cui

$$[\alpha]_{D}^{15} = +206^{0} \text{ ed } [M] = +618.$$

Napoli — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

L'attività ottica indice preciso della specie dei pini.

Nota di D. E. TSAKALOTOS.

Il pino coltivato in Grecia è il Pinus halepensis Mill.. mentre quello coltivato in genere in Francia, Spagna e Italia è il Pinus maritima Poir.

Queste due specie di pino si assomigliano, e, secondo Eichler ([1]), si distinguono con difficoltà l'una dall'altra.

L'essenza di trementina preparata da queste due qualità di pini per distillazione della rispettiva trementina, presenta una differenza essenziale ; mentre quella del pino d'Aleppo è costituita in gran parte da pinene destrogiro

$$[\alpha_{D}] = +47^{0} . . +48^{0}$$

quella del pino marittimo ha per principale costituente il pinene levogiro

$$[\alpha_{D}] = -40^{0},5$$

Questa differenza dell'attività ottica può servire come indice il più preciso per distinguere le due specie suindicate di Pinus.

([1]) Die Natürlichen Pflanzenfamilien von Engler u. Pranti, t. II, p. 71.

Gildemeister [1] nel suo trattato classico sugli olii essenziali riferisce che E. Belloni [2] ha ottenuto per distillazione delle gemme del Pino d'Aleppo (Pinus halepensis Mill.; Pinus maritima Mill.) un'essenza « Aleppokiefernnadelöl » il cui potere rotatorio era negativo e precisamente

$$[\alpha_D] = -26^0,518$$

per un campione, e

$$[\alpha_D] = -22^0,355$$

per l'altro.

Secondo questa citazione di Gildemeister, l'essenza estratta dalle gemme del Pino d'Aleppo sarebbe costituita in gran parte da pinene levogiro, mentrechè quello estratta dalla trementina del medesimo albero sarebbe costituita da pinene destrogiro.

Per chiarire questa questione abbiamo esaminato un campione di essenza delle gemme di Pino d'Aleppo dell'Attica, e trovammo che il suo potere rotatorio specifico era

$$[\alpha_D] = +39^0,4$$

essendo in gran parte costituita da pinene destrogiro.

Davanti a un simile risultato, la sola spiegazione possibile della diversità fra i due dati, era di ammettere erronea la citazione di Gildemeister: che cosi fosse infatti ci venne confermato dal Dott. E. Belloni, il quale, da noi interpellato, ebbe la cortesia di informarci per lettera che il « Pinus maritima Mill. non è affatto il Pino d'Aleppo, ma bensì il Pino marittimo delle nostre coste tirrene e della costa meridionale di Francia ».

Ciò stabilito si può conchiudere che il Pino d'Aleppo produce essenza il cui principale costituente è pinene destrogiro indipendentemente dalla parte della pianta, della località dove cresce (Grecia, Provenza, Algeria [3]) e dall'epoca in cui viene effettuata la distillazione dell'essenza [4].

(1) Die aetherischen Oele. Leipzig, 1913. t. II, p. 133.

(2) E. Belloni — Sull'essenza di gemme di Pinus maritima Mill., Milano, 1905.

(3) Vegès — Bull. Soc. Chim., 1909. P. 131 — Sur deux nouvelles sources de pinène. Bordeaux, 1912.

(4) Tsakalotos — Journ. Pharmacie, fevrier, 1915.

Questa relazione costante che esiste tra la specie del pino e l'attività ottica della sua essenza, indipendentemente dal luogo dove cresce e dall'epoca della distillazione, è di una importanza notevole per la teoria della presenza dei corpi attivi sulla superficie terrestre. Tale presenza venne attribuita (Byk ([1]) Cotton ([2])) all'esistenza sulla terra di una energia fisica disimmetrica, non ancora bene determinata; secondo Byk, deve esistere sulla terra un eccesso di luce polarizzata circolarmente in un senso determinato. — « Questa azione fisica qualunque essa sia, osserva Cotton, deve avere esercitata la sua influenza nello stesso senso in ogni parte della superficie terrestre: altrimenti non si comprenderebbe perchè in certi punti del globo non si constaterebbe la presenza negli esseri viventi di corpi otticamente attivi, simmetrici di quelli che conosciamo, perchè non si vedrebbe in alcun punto il sugo della barbabietola contenere del saccarosio levogiro, l'uva, dell'acido tartarico levogiro e perfino, per spingere le cose all'estremo, l'urina dei diabetici ruotare a sinistra il piano della luce polarizzata. Non vi sarebbe difficoltà ad ammettere negli esseri viventi la presenza simultanea di prodotti simmetrici di quelli che ci sono famigliari ».

La stessa osservazione può essere fatta col Pino d'Aleppo, che in tutti i punti della terra dove cresce (Grecia, Provenza, Algeria) produce sempre pinene destrogiro.

Ma riesce d'altronde un poco difficile di conciliare colla teoria il fatto che una forza disimmetrica, dello stesso senso della precedente, agisca sul pino marittimo così simile a quello d'Aleppo. ottenendo un effetto di segno completamente opposto (pinene levogiro) e sopratutto che l'azione di tale forza sul Pinus palustris produca contemporaneamente pinene destrogiro e pinene levogiro.

Università di Atene.

([1]) Byk — Zeit. f. ph. Chemie, t. 49, p. 641 (1908).
([2]) Cotton — Journ. de Ch. physique, t. 7, p. 81 (1909).

Coefficienti di temperatura nell'azione di luci monocromatiche su lastre e carte fotografiche.

Nota di M. PADOA e L. MERVINI.

L'influenza dei forti abbassamenti di temperatura, che si possono ottenere con l'aria liquida, sulla impressionabilità delle lastre fotografiche, è stata notata dai fratelli Lumière (1), secondo i quali una lastra fotografica immersa nell'aria liquida (— 191°) è da 350 a 400 volte meno sensibile che a temperatura ordinaria. In varî libri di fotochimica (2) si trova un coefficiente di temperatura, riferito alle stesse esperienze, di 0,03. A noi veramente non risulta che i predetti autori abbiano calcolato questo coefficiente, il quale, se tratto da quelle esperienze, sarebbe calcolato erroneamente: infatti, per un dislivello di temperatura di circa 200°, il coefficiente medio sarebbe, in base ai dati surriferiti, compreso fra le radici ventesime di 350 e di 400, e cioè starebbe fra 1,34 e 1,35.

Secondo i dati di Abney e Dewar (3), a 200° le lastre fotografiche sarebbero circa cinque volte meno sensibili che a temperatura ordinaria, ciò che corrisponde ad un coefficiente di 1,08.

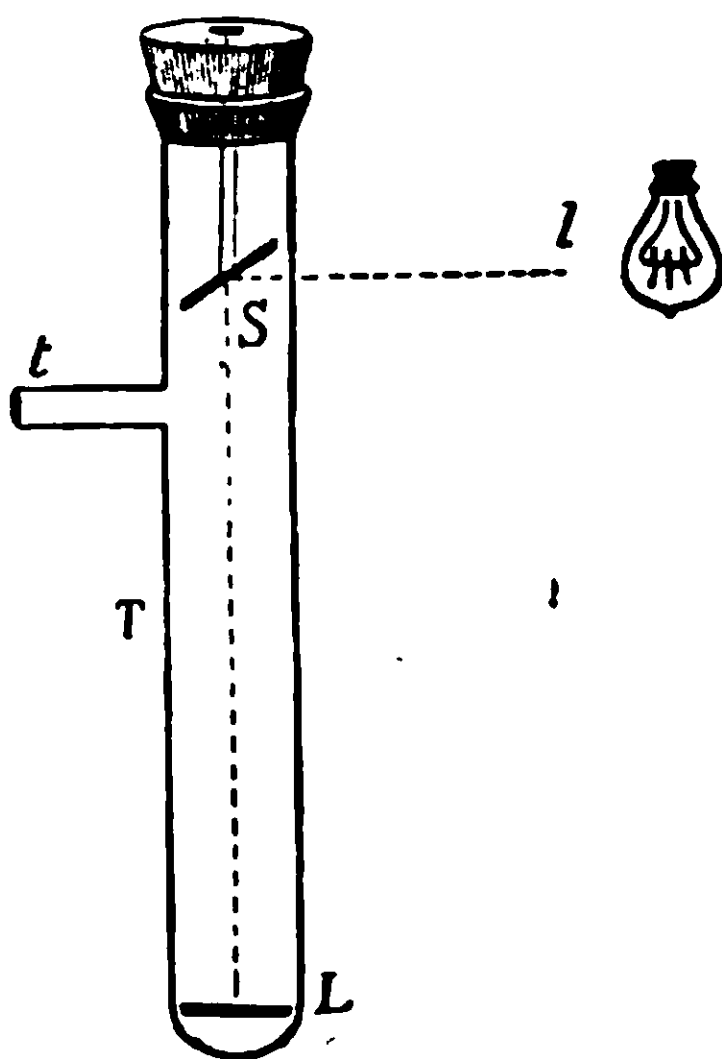
Finalmente, secondo altre esperienze di Schellen (4), l'impressione latente della luce sulla lastra fotografica sarebbe caratterizzata da un coefficiente di temperatura di 1,00. Ora per quanto numericamente poco differiscano fra loro i valori dedotti dalle varie esperienze citate, ognuno comprende che sussiste una differenza sostanziale fra i risultati dei primi e quelli dell'ultimo autore, e precisamente quella che passa fra il negare e l'affermare l'influenza della temperatura sulla velocità d'azione della luce.

Comunque sia, il quesito che noi ci eravamo proposto non era quello di determinare con maggior precisione quel coefficiente, ma di vedere se, in accordo con quanto accade per altri processi foto-

(1) Comptes Rendus, 128. 359.
(2) Plotnikow. Photochemie (1910), pag. 115; Benrath, Photochemie.
(3) Eder, Photochemie (1906), pag. 405.
(4) Precht, Arch. fur wissenschaftliche Photographie, I, 58.

chimici, si verificasse anche qui un regolare aumento del coefficiente stesso col crescere della lunghezza d'onda.

Per evitare di immergere le lastre nelle miscele frigorifere, ciò che può dar luogo manifestamente ad errori, abbiamo adottato il dispositivo rappresentato schematicamente dalla figura al lato. Da una medesima lastra fotografica tagliammo tante piccole lastre quadrate; una di queste veniva introdotta nel tubo T fin quasi al fondo in L; il tubo poteva chiudersi con un tappo a perfetta te-

nuta che portava interamente un'asta cui era fissato uno specchietto S inclinato a 45° rispetto all'asse del tubo: quest'ultimo portava ancora una tubulatura *t* che serviva a praticarvi il vuoto onde evitare; specialmente nelle esperienze a freddo. il deporsi di umidità sulla lastra fotografica. Il tubo era fasciato di carta nera e si poteva fare arrivare sulla lastra la luce di una lampada posta in l, a mezzo dello specchietto. Il raffreddamento aveva luogo immergendo il tubo in una miscela di anidride carbonica e di etere, posta in un tubo di Dewar. Sopra la lastrina fotografica ponemmo sempre una piccola negativa con chiaroscuri, alla scopo di potere meglio confrontare fra loro le varie prove. Come sorgente di luce ci servì una lampadina ad incandescenza da 2 volts, alimentata da un accumulatore; per le luci colorate adoperammo dei filtri che fornivano bande comprese fra i limiti seguenti:

	λ (μμ)
Rosso ([1]) soluzione concentrata di eritrosina . .	650-620
Giallo » satura a caldo di cromato potassico	620-585
Verde » » di solfato di nichel . . .	550-530
Violetto » di cristalvioletto . , ...	437-394
Ultravioletto ([2]) soluzione di nitrosodimetilanilina .	400-350

Le lastre vennero sensibilizzate al giallo ed al verde con ammoniaca, nitrato d'argento ed eritrosina; al rosso con pinacromo in soluzione acquoso-alcoolica. Lo sviluppo delle lastre veniva fatto sempre dopo che queste, estratte dal tubo, avevano assunto la temperatura dell'ambiente: lo sviluppatore era il medesimo e così pure lo durata dello sviluppo.

Noi abbiamo determinato, per tentativi, i tempi necessari a caldo e a freddo, per ottenere impressioni della stessa intensità, ed i risultati ottenuti sono riuniti nel seguente specchietto:

	Temperature	Tempi	Coefficienti
Luce bianca. . . .	15°	55″ 45″ 30″	
	— 85°	90″ 75″ 59″	1,05
» violetta . . .	15°	90″	
	— 85°	150″	1,05
» verde	15°	156″	
	— 85°	255″	1,05
» gialla	15°	146″	
	— 85°	240″	1,05
» rossa	15°	145″	
	— 85°	240″	1,05

Come si vede, i coefficienti di temperatura, per la luce bianca e per le varie luci colorate, hanno tutti lo stessova lore di 1,05, che è assai vicino a quello che si calcola dalle citate esperienze di Abney e Dewar. Ciò non esclude tuttavia che il previsto aumento dei coef-

([1]) Che questa luce non contenesse altri raggi capaci di agire sulle lastre fotografiche, ci accertammo col vedere che, nel nostro apparecchio, essa non impressionava una lastra *non sensibilizzata* in quattro minuti primi.

([2]) Questo schermo lascia passare ancora un po' di luce verde, gialla e rossa ma questo non ci disturbava nelle successive esperienze sulle carte ad annerimento diretto, che non sono sensibili a quei raggi colorati.

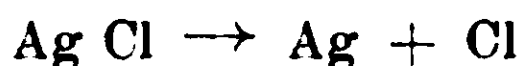
ficienti stessi col crescere delle lunghezze d'onda, possa forse verificarsi ugualmente, sia pure in misura assai lieve, sperimentando in un campo più esteso di lunghezze d'onda e con maggiari intervalli di temperature, per quanto sia poco probabile che le inferzioni inerenti ai metodi di misura permettano di garantire le terze cifre decimali dei detti coefficienti, nelle quali dovrebbero ridursi le differenze.

Hanno invece dato risultato conforme alle previsioni le prove da noi fatte con le carte di annerimento diretto, al citrato d'argento.

Ci servimmo detlo stesso apparecchio usato per le lastre: la sorgenta di luce, naturalmente molto più intensa, era costituita da una lampada ad arco. Le esposizioni necessarie ad impressionare là carta al citrato risultarono molto più lunghe di quelle occorse per le lastre. I risultati ottenuti sono i seguenti:

	Temperatura	Tempi	Coefficenti
Luce bianca. . . .	15°	15′ 25′	
	— 85°	63′ 90′	1,16
» bleu (1) . . .	15°	10	
	— 85°	60′	1,19
» ultravioletta .	15°	30′	
	— 85°	60′	1,07

Come era già stato veduto in processi fotochimici che si potevano seguire analiticamente (2), si osserva qui che i coefficienti più bassi corrispondono alle minori lunghezze d'onda; per la luce bianca, risultante dalle varie luci colorate, si ha un coefficiente medio. L'annerimento delle carte fotografiche cosidette al citrato, che contengono essenzialmente cloruro d'argento, essendo indubitalmente dovuto ad una trasformazione chimica del sale di argento, si può ritenere che la reazione

$$\mathrm{Ag\,Cl} \rightarrow \mathrm{Ag} + \mathrm{Cl}$$

segua appunto la legge sopradetta.

Il diverso comportamento delle lastre fotografiche potrebbe anche far pensare che l'immagine latente non fosse dovuta ad un processo

(1) Questa luce era costituita da nna banda compresa fra le lunghezze d'onda di 470-490

(2) M. Padoa e Teresa Minganti, Rend. Acc. Lincei, 1915, II, 97.

fotochimico consistente della scomposizione del cloruro d'argento nei suoi elementi; cosa che non chiarisce affatto la tanto dibattuta questione sulla natura dell'immagine latente, essendovi. come è noto, argomenti in favore della teoria secondo la quale la scomposizione del sale d'argento avrebbe luogo.

Bologna. — Laboratorio di Chimica generale della R. Univervità.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLVII - VOLUME XLVII - 1917

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLVII

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 30 luglio 1917).

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 31 agosto 1917).

FASCICOLO III e IV.

(Pubblicato il 10 ottobre 1917).

FASCICOLO V. e VI.

(Pubblicato il 31 dicembre 1917).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

La radioattività nei materiali endogeni della Sardegna con particolari rilievi minerogenetici

Nota di AURELIO SERRA.

Mi pare di nn certo interesse occuparmi, sotto il punto di vista radio-attivo, dei materiali endogeni della Sardegna e pertando rendo noti i risultati ottenuti, con la scorta delle attuali conoscenze di tal gener di ricerche, su una roccia *granito-porfirica* dalla cui attività evidentemente dipende quella delle acque termo-minerali che copiosamente l'attraversano. Le esperienze vennero eseguite con l'apparecchio del Sella di cui si determinò l'attività assoluta valutando la corrente di saturazione fra i due conduttori: per questo scopo si fece la graduazione in precedenza in volt e si stabilì opportunamente la capacità del collettore. La tecnica seguita fu quella che risulta magistralmente esposta nell'opera del Battelli: *La radioattività*. La roccia esaminata costituisce il colle di Castel D'Oria lungo il versante del Coghinas (Tempio). É un *granito porfirico* che fa passaggio al *porfido* che si mostra essenzialmente costituito da *quarzo feldspato* a lamine di color bruno verdastro. La descrizione particolareggiata troverà posto in altro studio.

Grammi 105 di questa roccia ridotta in finissima polvere, diedero una dispersione di 5 volt per ora, sicchè applicando la formula del Battelli $\alpha = \frac{c \cdot v}{p \cdot t}$ — nella quale α indica l'attività della sostanza, c la capacità del collettore, v la variazione di potenziale, p il peso, t il tempo — essendo la capacità dell'apparecchio di cm. 7, 8, si calcolò

$$\alpha = 0,00010.$$

Vennero fatte varie determinazioni con diversi campioni di roccia e si potè osservare che quelli che avevano un maggior contenuto di *biotite* manifestavano un'attività più spiccata, e si giunse così ad ottenere un valore massimo.

$$\alpha = 0,0002$$

rispondente ad una dispersione di 11 volt per ora. Ciò m'indusse a supporre che la radioattività fosse dovuta alla presenza di questo minerale. Allo scopo di accertamene, ne isolati accuratamente una certa quantità che sciolsi in acido nitrico concentrato, portai a secchezza, indi ripresi con acqua e alcalinizzai con carbonato di sodio. Una goccia di soluzione messa sopra un vetro copri-oggetti con un'altra di acido acetico mi fornì, dopo lenta evaporazione, alcuni cristallini tetraedrici di particolare nitidezza evidentemente dovuti ed *acetato doppio* di *uranio* e di *sodio.*

Questo fatto induce quindi a ritenere che la *biotite* sia *uranifera* e che la radioattività della roccia debba attribuirsi all'attività di questo minerale. Gli altri minerali, diligentemente isolati, non mostrarono che una debole radioattività che potrebbe ritenersi indotta.

Alle falde del colle scorre il fiume Coghinas; nelle sponde si ha un esteso deposito sabbioso attraverso cui, con opportuni scavi, si possono facilmente far scaturire le acque minerali. Queste per la temperatura, sono da ritenersi termali assolute, vere *thiofene:* si mostrano caratterizzate dalla presenza di solfuri, H_2S e di un po' di zolfo dovuta all'ossidazione dell'H_2S ed alla scomposizione dei solfuri. Il Lamarmora riporta l'analisi seguente:

Si O	0,00625
$Ca\ SO_3$ . . .	0,01875
$Ca\ cl_2$ . . .	0,13850
Na ci. . . .	0,33050
$H_2{}^0$	99,50600
	100.00000

Debbo però rilevare come in questa analisi non sia tenuto in dovuto conto la presenza dei solfuri alcaliui e terrosi. dell'H_2S, dei carbonati, dell'alluminio e del ferro. Da questo lato attendono un più diligente esame il quale, ritengo, condurrà a stabilire trattarsi di un'acqua *salino-solfurea allumino-ferruginosa.*

La roccia con la quale viene a contatto, dà lieve effervescenza con gli acidi, ciò che denota la formazione di carbonati in seguito

ad alterazione dei silicati. Si rendono evidenti piccoli cristalli di calcite con le seguenti forme:

$$\{100\}, \{110\}, \{111\}, \{10\bar{1}\}, \{11\bar{2}\}, \{211\}, \{1\bar{2}1\}.$$

Come nota il De Launay [1] queste acque sono di particolare importanza non solo per le proprietà mineralogiche e chimiche che strettamente interessano il naturalista, ma praticamente, dal punto di vista terapeutico, per gli effetti benefici che esercitano nell'organismo sulle cui cause sino a poco fa si rimaneva perplessi come di fronte ad una azione arcanamente miracolosa: ma col progredire dei mezzi di indagine tutto rientra nell'ambito delle leggi naturali e, quanto dapprima riusciva misterioso ed inesplicabile, trova ora la sua ragione scientifica, così l'azione salutare si spiega eon la radioattività, con la solforazione, con l'alcalinità che dal più al meno esse addimostrano. De Lannay fece interessanti osservazioni sulla mineralizzazione delle acque e giunse a concludere che questa si collega con la termalità e ne attribuisce le cause agli elementi facilmente asportabili dalle acque, alle azioni chimiche sui materiali delle zone traversate, ai gas provenienti da regioni vulcaniche.

La solforazione diede luogo a numerosi lavori che tuttora, però, sono ben lungi dal risolvere la questione in modo definitivo [2].

[1] Le Launay. Les sources thesmominérales, 1889, Paris.

[2] Fontain nelle sue ricerche sulle acque dei Pirenei, Germania, Belgio, Svizzera, ritiene che il quantitativo dei solfuri sia in relazione con la prossimità della catena montuosa che in parte attraversano. De Launay ammette che il principio solforato sia Na_2S, quantunque ritenga che debba considerarsi nullo il calore di formazione della soda e del solfidrato i quali non reagiscono fra loro, e che il solfuro si dissoci in solfidrato, In ogni caso per decomposizione si libererebbe H_2S che varia a seconda delle sorgenti. Ritiene che nella riduzione del solfato di sodio in soluzione esercitino una forte influenza le sostanze organiche; il $CaSO_4$ per mezzo del carbone, di idrocarburi, in opportune condizioni di temperatura può così formare del CaS solubile, che per azione degli acidi minerali libera H_2S. Non dissimula però la difficoltà di accertarne in modo assoluto la vera causa. Data la costituzione geologica di questa regione, in cui i calcari fanno assolutamente difetto più attendibilmente ne spiego l'origine ammettendo che in seguito a differenziazione magmatica ebbe modo di formarsi una soluzione metallifera di solfuri la quale, per una successiva ossidazione, potè dar luogo ad una soluzione solforica, con contemporanea liberazione di H_2S: in tali condizioni poterono formarsi agevolmente i solfuri alcalini e terrosi. La presenza dei solfuri si può tener certa poichè in diversi punti di questa plaga si rendono evidenti pirite, calcopirite, erubescite, calcosina, ed attive ricerche sono dirette sulle traccie di questi allo scopo di stabilirne l'entità.

La composizione di quest'acqua rivela l'azione fisico-chimica che ebbe modo di esercitare nelle roccie che attraversò, in causa della elevata temperatura che nella venuta a giorno varia dai 65 a 75°, temperatura subordinata al grado geotermico ed alla pressione. Si ammette che in profondità ebbero origine le roccie, che ivi si stabilirono azioni idriche nonchè posteriori azioni idrotermali, che in speciali circostanze siffatte rocce liberarono vapor d'acqua che posteriormente si condensò e potè incontrare estese falde acquee determinando la formazione di considerevoli correnti.

L'Arrhénius [1] ritiene che l'acqua agisca in profondità come un acido relativamente forte e che vada potenzialmente man mano indebolendosi col graduale raffreddamento della massa ignea. Tengo però a rilevare come oggi s'inclini piuttosto ad ammettere un vulcanismo anidro: secondo tali moderne teoria l'aqua delle eruzioni sarebbe introdotta dall'esterno [De Lorenzo [2], De Stefani [3]].

Julien pure propende per un afflusso di acque per infiltrazione dall'esterno, contenenti in abbondanza sali minerali; queste raggiungendo gli strati profondi comporterebbero temperature assai elevate e assimilerebbero vapori con pressione considerevole e sopratutto CO_2 gassoso: tali condizioni sono in armonia con l'equilibrio che si suppone sussistere nell'interno della terra, equilibrio che varia col variare della temperatura. Si comprende quindi come queste acque, in tale, stato, possano non solo agire meccanicamente, ma, dato lo spiccato potere solvente, è loro conferita la proprietà di decomporre i materiali costituenti le rocce e di asportare un certo numero di sostanze minerali. Si spiega così come codeste acque abbiano potuto decomporre *biotite,* e conseguentemente si ha una potenza radioattiva maggiore o minore a seconda che esse abbiano attraversato strati rocciosi più o meno abbondanti di *mica uranifera.*

Un litro fornì la dispersione di 16 volt per ora, dedotta la dispersione ottenuta con l'acqua distillata. Sicchè si ottenne, con l'applicazione della formula del Battelli $\alpha = \frac{c \cdot v}{p \cdot t}$, un valore di 0,0044.

Il volume della camera di ionizzazione si calcolò di cc. 525 e la capacità dell'apparecchio di cm. 5,2. Nella seconda ora la dispersione

(1) Arrhénius, Geol. Fören. Forh., Stockholm, 1900.
(2) De Lorenzo, Studi geol. dei M. Vulture. Mem. Acc. Sc., Napoli, 1900.
(3) De Stefani. Lo acque atmosferiche nelle fumarole. Soc. Geol. It., 1900.

diminuì di molto poichè si ottenne un valore di 1.5 volt. Nella terza si ebbe la completa inattività.

Credetti opportuno di determinare anche la radioattività delle sabbie: queste risultano degli stessi elementi frammentizi delle rocce e quindi di *quarzo, ortoclorito, biotite* in grado di avanzata alterazione. Grammi 8! diedero una dispersione di 8 volt per ora per cui

$$\alpha = 0{,}00021.$$

L'attività di queste sabbie sta evidentemente fra quella delle acque e quella del *granito porfirico.* Si ebbe modo di constatare che nei casi esaminati la radioattività si deve attribuire ad emanazione di radio e di escludere quella del torio e dell'attinio e cioè in base alla rapidità eon cui la radiazione si riduce opportunamente misurando il semi-periodo. La presenza del radio si mostra in stretta relazione con quella dell'uranio cui in tracce infinintesime esso si associa, non rivelabile che dalle sue speciali emanazioni — fatto questo che induce ad ammettere un nesso genetico fra questi elementi, e ciò in armonia alle vedute del Coy (1) e dèi Boltwood (2). A questo riguardo ricordo che lo Strutt (3) giunse a constatare che la quantità di radio presente fra i minerali che partecipano alla costituzione di talune roccie è proporzionale alla quantità di uranio; e, dal rapporto ottenuto in diverse esperienze, concluse che bisogna ritenere che questo si manifesti costante se si pensi che si riferisce a materiali provenienti da diversi giacimenti e nei quali possono avere infinito svariati e molteplici fattori per alterarne la originaria costituzione.

Rutherford (4) e Boltwood con speciali metodi valutarono il quantitativo di radio rispondente a un grammo di uranio e Soddy e Makenzie (5) verificarono sperimentalmente la derivazione del radio dall'uranio fornendo dati che consentono di calcolare direttamente la corrente saturazione. La presenza dell'uranio e del radio fra i minerali della Sardegna richiama la maggior attenzione e da una serie ordinata di indagini ci sarà lecito, con sicuro presagio, aprire l'animo alla visione dei promettenti risultati.

Sassari. — Istituto di mineralogia della R. Università.

(1) Coy, Bon Chem. Gen., 1904.
(2) Boltwood, Am. Jorn. Sc., 1906.
(3) Strutt, Proc. Boy. Soc. 1905.
(4) Rutherford e Boltwood, Am. Jorn. of Science, 22.
(5) Soddy e Makenzie, Phil., Mag. 1905-1908.

I coefficienti di temperatura dell'azione fotochimica sulla miscela cloro-idrogeno con luci monocromatiche.

Nota di M. PADOA e C. BUTIRONI.

I risultati delle precedenti esperienze [1], che hanno dimostrato la variabilità dei coefficienti di temperatura della velocità di reazione di vari processi fotochimici, col variare della lunghezza d'onda della luce agente, avevano reso desiderabile di esaminare, sotto il medesimo punto di vista, fra le reazioni fotochimiche, una delle più semplici e tale da non lasciare adito a qualsiasi dubbio sulla sua natura di reazione fotochimica *pura*.

La combinazione del cloro coll'idrogeno a temperatura ordinaria, sotto l'azione della luce, risponde certamente a questi requisiti ed è delle più note e studiate, sia perchè dal punto di vista teoretico è più facilmente abbordabile, come reazione omogenea che avviene in ambiente gassoso, sia per la semplicità dei mezzi coi quali si può arrivare alla misura della velocità di reazione.

Come è generalmente noto, l'azione della luce sulle miscele cloro-idrogeno è stata studiata da tempo ed a fondo; Favre e Silbermann [2] osservarono che facendo agire le varie luci dello spettro solare, si ha una diversa intensità dell'azione catalitica. Più precise esperienze di Bunsen e Roscoe dimostrarono poi che si hanno due massimi d'azione, uno fra le righe G ed H e l'altro in corrispondenza della riga I dello spettro, ossia, all'incirca per le lunghezze d'onda 413 e 395 μμ, e che il campo luminoso che agisce, si estende da un punto situato fra le righe C e D fino alla riga U, e cioè nell'intervallo compreso fra 620 e 294 μμ.

A questi stessi autori è dovuto un apparecchio attinometrico destinato appunto a misurare l'intensità dell'azione fotochimica sulla miscela cloro-idrogeno; tale apparecchio è tutto costituito da parti in vetro, ed è formato da una celletta per l'elettrólisi dell'acido cloridrico, una bolla di lavaggio della miscela gassosa, una bolla per l'insolazione, un capillare graduato ed una valvola a chiusura idrau-

(1) Rend. Acc. Lincei, M. Padoa e A. Zazzaroni, 1915, I, 828; 1916, I, 808; M. Padoa e Teresa Minganti, 1915, II, 97; M. Padoa e L. Mervini, 1916, II.

(2) Annales de Chimie et de Phys. [3], *37*, 297.

lica. Man mano che la combinazione avviene nella bolla, l'acqua, che la riempie in parte, assorbe l'acido cloridrico formato e la contrazione di volume è misurata dallo spostamento dell' acqua (che si trova nella valvola di chiusura) lungo il capillare. Bunsen e Roscoe osservarono che, con illuminazione costante, trascorso un primo periodo di induzione, la velocità della reazione si mantiene pure costante.

Le variazioni di temperatura hanno una certa influenza sulla velocità di reazione e, secondo le esperienze di Bevan [1], il coefficiente di temperatura per un dislivello di 10° risulta di 1,21; bisogna pensare che a temperature più basse delle usuali questo coefficiente aumenti assai, come avviene anche in altri casi, se è vero che a — 120° cloro e idrogeno non si combinano neppure sotto l'azione della luce solare [2].

Per le nostre esperienze abbiamo adoperato un apparecchio del tipo di quello ideato dd Bunsen e Roscoe, costruito in modo da poter tenere immersa in un termostato la bolla che veniva illuminata: naturalmente il recipiente che conteneva l'acqua del termostato era di vetro, per poter illuminare lateralmente la bolla. L' apparecchio era montato in una camera scura e le sorgenti luminose, di cui facevamo uso, vennero raechiuse in una cassetta che lasciava passare per un foro il fascio di raggi destinato a provocare la reazione; trattandosi di fare osservazioni con luci colorate poco intense o poco attive, fu necessario concentrare sulla bolla le radiazioni a mezzo di una lente fissata nell'apertura della cassetta. La sorgente di luce era una lampada a filamento metallico; soltanto per le radiazioni ultravioletto adoperammo una lampada a vapore di mercurio. Per le luci colorate adoperammo i seguenti filtri:

	λ		
Luce verde	550-530	soluzione	conc. di solfato di nichel
» bleu	490-470	»	solfato di rame ammoniacale
» violetta	460-440	»	metilvioletto
» ultravioletta	400-350 [3]	»	nitrosodimetilanilina

[1] Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 398.

[2] Castie e Brocky, Centralblatt, 1898, I, 707.

[3] Quesfo è quanto può passare di luce ultravioletta attraverso il vetro comune [vedi ad as. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnick (1912), 3]. La nitrosodimetilanilina lascia anche passare raggi gialli e rossi che non agiscono sulla miscela cloro-idrogeno.

Le letture sulla scala millimetrata si facevano a mezzo di apposita lampadina con luce rossa, che non poteva dar luogo a nessun inconveniente.

Per mantenerci sempre in condizioni comparabili abbiamo rinnovato spesso l'acido cloridrico usato per l'elettrolisi: infatti se questo col tempo si diluisce, può dar luogo allo sviluppo di piccole quantità di ossigeno che agisce, come è noto (1), rallentando notevolmente la reazione.

Le lunghe esposizioni, rese necessarie dalla debolezza della luce impiegata, fanno escludere gli errori imputabili ai tempi di induzione sopra accennati, ed anche quelli derivanti dal tempo occorrente affinchè tutto l'acido cloridrico formato venga assorbito dall'acqua. Del resto, le osservazioni venivano fatte dopo che il processo aveva assunto lo stato di regime.

Ognuna delle cifre qui riportate rappresenta la media di più osservazioni.

	Temperatura	Tempo di esposizione	Contrazione di volume
Luce bianca	40°	20'	51
»	30	»	35
»	20	»	30,5
»	10	»	24
Luce verde	40°	20'	14
»	30	»	9
»	20	»	6
»	10	»	4
Luce bleu	40°	20'	17
»	30	»	13
»	20	»	9,7
»	10	»	7,5
Luce violetta	40°	10'	20,5
»	30	»	17
»	20	»	14
»	10	»	11,3
Luce ultravioletta	40°	20'	17
»	30	»	14,6
»	20	»	12,6
»	10	»	10,6

(1) Vedi ad es. Eder, Photochemie, (1906), 134.

Le contrazioni di volume sono gli spostamenti, in millimetri, osservati sulla scala posta dietro il capillare. Risulta manifestamente dall'esame complessivo di queste cifre che l'accelerazione prodotta dagli aumenti di temperatura è piccola per la luce ultravioletta cresce nel violetto e nel bleu, ed è massima nel verde, mentre è media per la luce bianca.

Ciò si vede ancor meglio quando si calcolano i coefficienti di temperatura, per ottenere i quali non rimane più che a fare i rapporti fra gli spostamenti osservati per ogni variazione di temperatura di 10°.

I risultati che si ottengono con questi calcoli sono riassunti nella tabella seguente, in cui figurano, per brevità. soltanto le medie dei tre valori determinati per ogni genere di luce.

		λ	K
Luce	bianca	—	1,29
»	verde	550-530	1,50
»	bleu	490-470	1,31
»	violetta	460-440	1.21
»	ultravioletta	400-350	1.17

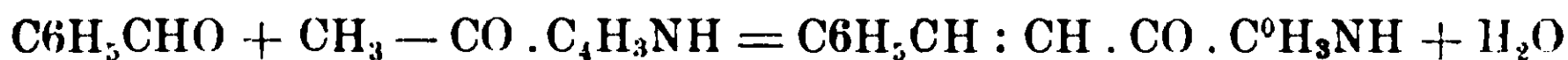
Per la luce bianca, il nostro valore di 1,29 è abbastanza concordante con quello di Bevan (1,21). La differenza può essere imputata, forse più che agli errori d' esperienza, alla diversa natura della luce impiegata ed al diverso intervallo di temperatura. In quanto ai valori ottenuti per le luci colorate, essi obbediscono pienamente alla legge osservata negli altri casi e cioè aumentano regolarmente coll'aumentare della lunghezza d'onda.

Bologna. — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sopra alcuni derivati dei metil-pirrilchetoni con l'aldeide furanica.

Nota di C. FINZI e E. VECCHI.

I pseudoacetilpirroli (metilpirrilchetoni) presentano come è noto una certa facilità di reazione con l'aldeide benzoica in soluzione alcalina acquosa ([1]) od alcooiica ([2]), dando luogo quasi quantitativamente con eliminazione di una molecola d'acqua, a prodotti di condensazione chiamati da Dennstedt che per primo li ottenne *cinnamilderivati.*

$$C6H_5CHO + CH_3 - CO . C_4H_3NH = C6H_5CH : CH . CO . C^0H_3NH + H_2O$$

Questi composti per la loro facile cristallizzazione, per la maggior stabilità, per il più elevato punto di fusione in confronto dei derivati pirrolici da cui derivano, spesso alterabili e con basso punto di fusione, offrono il vantaggio di una più sicura caratterizzazione ed identificazione del derivato pirrolico in esame, come del resto lo dimostrano le ricerche di Ciamician e Silber, Dennstedt. Knorr, Zanetti, Magnanini ed altri, che tanto contribuirono alla conoscenza del pirrolo e dei suoi derivati. In molti casi però, specialmente quando la molecola del derivato pirrolico è complessa o aumentano in essa i gruppi acetilici sostituenti, i cinnamilderivati che se ne ottengono, hanno un punto di fusione e più spesso di decomposizione così elevato da riuscire meno agevole e sicura la loro identificazione.

E' per questo che, presa in considerazione la stretta analogia esistente tra l'aldeide benzoica e l'aldeide furanica, tenuto anche conto dei caratteri fisici di quest'ultima, i quali verosimilmente avrebbero condotto a derivati pirrolici aventi un punto di fusione più basso dei corrispondenti derivati cinnamilici, abbiamo intrapreso lo studio sul comportamento dell'aldeide furanica su vari metilpirrilchetoni.

I risultati delle esperienze qui descritte confermarono le previsioni, ma lasciano inoltre intravedere la possibilità che l'aldeide furanica si presti anche a stabilire la posizione del gruppo acetilico nel nucleo pirrolico, in quantochè mentre l'aldeide benzoica reagisce con ugual facilità tanto con gli α-che con i β-acetilderivati; l'aldeide furanica invece, reagisce bene e facilmente con gli acetili in posi-

([1]) Dennstedt, Ber., 22, 1926.
([2]) Knorr, Ber., 35, 3006.

zione α, ma nelle stesse condizioni la reazione con gli acetili in β sembra essere influenzata dalla presenza di qualche gruppo sostituente nel nucleo pirrolico.

Infatti da queste prove risulta che nelle stesse condizioni di reazione:

I. Gli α acetilpirroli sperimentati reagiscono con l'aldeide furanica qualunque siano gli altri gruppi sostituenti.

II. Dei derivati β acetilici sperimentati soltanto l'acido β-acetil-α β'-dimetil-α' carbopirrolico e il suo etere reagiscono con l'aldeide furanica.

Ci ripromettiamo, quando ci sarà possibile, di completare queste ricerche, specialmente riguardo ad altri β-metilpirrochetoni sostituiti.

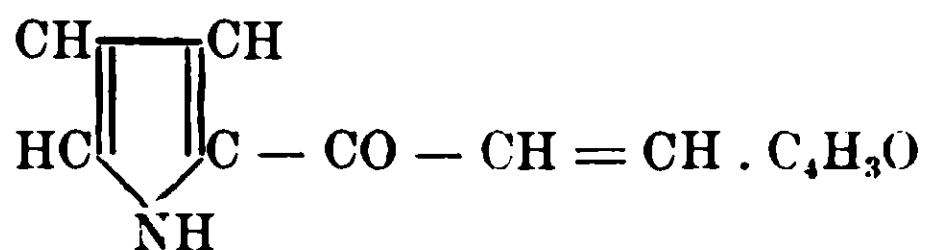
Per analogia con i cinnamilderivati a questi nuovi composti ottenuti per condensazione dell'aldeide furanica con gli acetilpirroli diamo il nome di *furacrilderivati*.

Azione dell'aldeide furanica sull'α-acetilpirrolo (pseudoacetilpirrolo) p. f. 90°.

Gr. 1 di acetilpirrolo e cmc. 1 di aldeide furanica vennero bolliti per alcuni minuti a ricadere con 10 cmc. di alcool etilico a 95° e cmc. 2 ½ di Na OH al 30 % circa. Il liquido durante l'ebollizione assume una colorazione rosso cupa; lasciato a sè per raffreddamento separa una sostanza cristallina che raccolta alla pompa, si lava prima con poco alcool etilico diluito, qoindi con acqua. Dal filtrato, per diluizione, si ottiene una altra discreta quantità di prodotto. Il rendimento nel complesso si può ritenere quasi quantitativo.

La nuova sostanza si purifica facilmente facendola ripetutamente cristallizzare dall'alcool etilico bollente, dal quale per raffreddamento si separa in aghetti gialli, leggermente iridescenti che fondono a 134-135°. Il corrispondente derivato cinnamilico fonde a 141-142° (1).

Sottoposti ad analisi diedero numeri che concordano con quelli calcolati per un furacrilderivato della formula:

```
CH ═══ CH
‖       ‖
HC      C — CO — CH = CH . C4H3O
  \    /
    NH
```

(1) Ber., 17, 2947.

Gr. 0,2057 di sostanza diedero gr. 0,5318 di CO_2 e gr. 0,0887 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{11}H_9O_2N$: C = 70,59; H = 4,81.

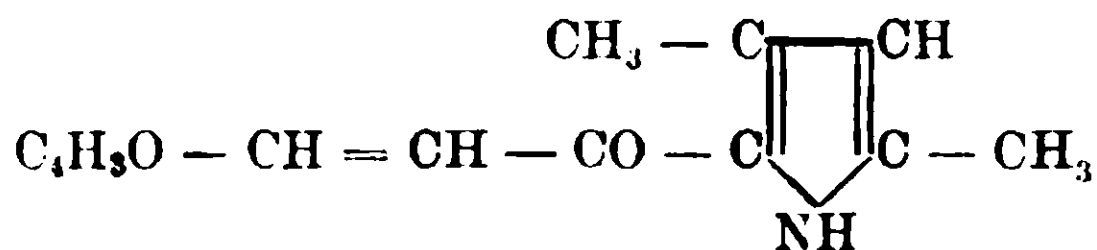
Trovato: C = 70,50; H = 4,79.

Questo furacrilderivato si scioglie facilmente in alcool etilico, metilico, etere acetico, etere etilico; meno in benzolo; è quasi insolubile in acqua, etere petrolico.

Azione dell'aldeide furanica sull'α-acetil-α' β-dimetilpirrolo p. f. 122-123°.

Ad 1 gr. dell'α-acetilpirrolo sciolto in cmc. 2,5 di alcool etilico a 95° si aggiungono cmc. 1 di aldeide furanica e cmc. 2,5 di soluzione acquosa di Na OH al 33 %. Si nota tosto un forte intorbidamento, poscia il tutto diviene semifluido colorandosi in rosso-cupo e nel contempo la massa si riscalda spontaneamente. A poco a poco passa di nuovo completamente in soluzione ma poi si separa in brevissimo tempo un'abbondante precipitato cristallino splendente di color giallo-oro che raccolto su filtro, vien lavato prima con poco alcool etilico, poi abbondantemente con acqua. Dal filtrato per diluizione con acqua si può ricavare un'altra piccola quantità di prodotto. Questo si purifica facilmente, cristallizzandolo parecchie volte da alcool etilico bollente, dal quale per raffreddamento, si separa in bellissimi aghetti di color giallo-solfo, che fondono a 181-182°: il derivato cinnamilico corrispondente fonde a 188-189° [1].

All'analisi diede numeri che corrispondono a quelli calcolati pel derivato furacrilico.

```
                        CH3 — C====CH
                               ||    ||
C4H3O — CH = CH — CO — C      C — CH3
                               \  /
                                NH
```

Gr. 0,2436 di sostanza svolsero gr, 0,6492 di CO_2 e gr. 0,1350 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_{13}O_2N$: C = 72,56; H = 6,05.

Trovato: C = 72,68; H = 6,19.

[1] Gazz. ch. it., 1914, I, 471.

La sostanza si scioglie facilmente in alcool etilico, metilico ed etere acetico, meno in benzolo, quasi insolubile in etere etilico, etere petrolico, acqua.

Tenuto conto anche della quantità di prodotto che si può ricavare dalle acque madri per diluizione, il rendimento è tale da ritenere che la reazione si compia in modo quasi quantitativo.

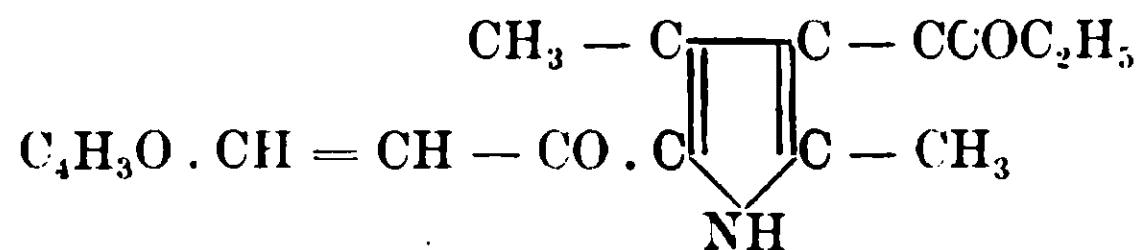
Azione dell'aldeide furaulca sull'etere e sull'acido α-acetil α' β-dimetil — β'-carbopirrolico.

Gr. 2 dell'etere e gr. 2 di aldeide furanica sciolti in cmc. 20 di alcool etilico, furono bolliti per alcuni minuti con 5 cmc. di Na OH al 30 %. La soluzione che sin da principio assume una colorazione rosso-arancio che va intensificandosi durante l'ebollizione, lasciata raffreddare viene versata a poco a poco ed agitando in 200-300 cmc. di acqua. Il liquido da prima lattescente separa lentamente un precipitato giallo-cristallino che viene raccolto alla pompa e lavato obbondantemente con acqua: rendimento 85 % circa del calcolato.

Dalle acque madri alcaline per acidificazione con H Cl si separa un altro composto di color giallo-verdastro, assai alterabile e che fu riconosciuto essere il furacrilderivato dell'acido corrispondente all'etere impiegato.

Il precipitato giallo-cristallino si purifica facendolo cristallizzare più volte dall'alcool etilico bollente, dal quale per raffreddamento si separa in aghetti prismatici di color giallo-citrico, fondenti a 184-185°.

Sottoposto all'analisi, il nuovo composto diede numeri che corrispondono con quelli calcolati pel derivato furacrilico dell'etere.

$$
\begin{array}{rcl}
 & CH_3 - C = & C - COOC_2H_5 \\
C_4H_3O . CH = CH - CO . C & & C - CH_3 \\
 & NH &
\end{array}
$$

Gr. 0,1935 di sostanza diedero:

Gr. 0,4732 di CO_2 e gr. 0,1112 di H_2O.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{16}H_{17}O_4N$; C 66,89 H 5,92.

Trovato; C 66,69 H 6,38.

Esso è alquanto solubile in alcool etilico, metilico, etere acetico, meno in etere etilico e benzolo; quasi insolubile in etere petrolico, e nell'acqua. Si scioglie pure negli acidi concentrati con colorazione rossa intensa e riprecipita inalterato per diluizione. Per azione degli alcali caustici lentamente in soluzione acquosa, più rapidamente in soluzione idroalcoolica si saponifica, dando origine al derivato furacrilico p. f. 287-288° dell'acido corrispondente che si ottiene pure per trattamento diretto, nelle stesse condizioni, dell'acido α'-acetil α β'-dimetil β carbopirrolico con l'aldeide furanica.

Infatti gr. 1 di acido fu sciolto in cmc. 10 di alcool assoluto e 2 cmc. di Na OH al 30 % ed alla soluzione alcoolica bollente venne aggiunto a poco ed agitando cmc. 1 di furfurolo. Il liquido si lascia a sè sino a completo raffreddamento; durante questo tempo dal colore giallo-arancio passa al rosso-violaceo: si versa quindi in 200-300 cmc. di acqua distillata e si acidifica con HCl diluito non in forte eccesso, Si separa tosto un precipitato fioccoso giallo-paglierino che si altera imbrunendo rapidamente. Si raccoglie alla pompa. Si lava ripetutamente con acqua e lo si fa seccare su piatto poroso.

E' assai poco solubile in alcool etilico, metilico, etere acetico ed etere etilico; quasi insolubile in benzolo, xilolo, cloroformio, etere petrolico, acqua.

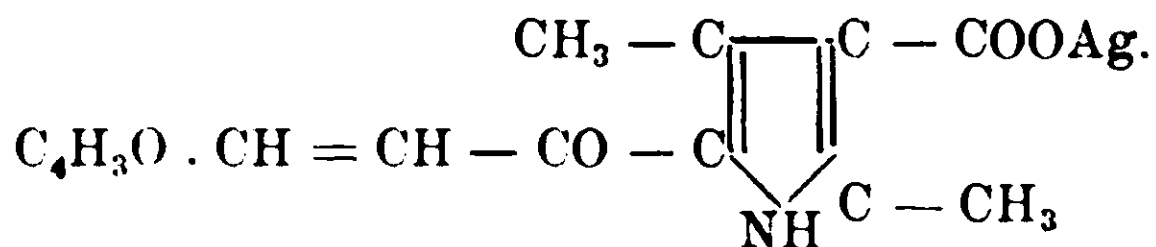
Data la sua alterabilità si ottiene una discreta purificazione della sostanza, trasformandola ripetutamente nel suo sale di sodio e riprecipitandola frazionatamente con poco HCl diluito; il prodotto così ottenuto si lava con alcool etilico e lo si cristallizza infine da molto alcool bollente. Da questo solvente si separa in minutissimi cristalli prismatici gialli, che disseccati nel vuoto, imbruniscono verso 285° e fondono decomponendosi a 287-288°.

Stante la difficoltà di avere un prodotto che presenti tutti i caratteri di perfetta purezza abbiamo analizzato il sale di argento di questo acido che venne in tal modo preparato.

L'acido p. f. 287-288° sospeso in acqua venne trattato a caldo con NH_3, indi per ebollizione fu scacciato l'eccesso di alcali.

Alla soluzione neutra colorata in giallo aranciato, si aggiunse $Ag NO_3$. Dal liquido di aspetto dapprima lattiginoso per riscaldamento si separa tosto il sale di Ag in forma fioccosa gialla. Si filtra ancor caldo: il precipitato lavato pure con acqua calda, si essica su

H_2SO_4 nel vuoto. Esso è abbastanza stabile. Sottoposto all'analisi diede numeri che concordano con quelli calcolati per la formula:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_3 - C \!=\!\!=\! C - COOAg. \\ C_4H_3O\,.\,CH = CH - CO - C \qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NH \;\; C - CH_3 \end{array}$$

Gr. 0,2776 di sale di Ag. calcinati lasciarono un residuo di gr. 0,0824 di Ag.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{14}H_{12}C_4$ NAg.: Ag. 29,51.

Trovato: Ag. 29,68.

Azione dell'aldeide furanica sul β-acetil α β'-dimetilpirrolo p. f. 139°.

I ripetuti tentativi di condensazione con questo acetilpirrolo eseguiti con procedimento analogo ai precedenti, ci riuscirono tutti negativamente in quanto dalla massa in reazione non potemmo separare nessun furacrilderivato, ma soltanto del β-acetildimetilpirrolo inalterato, il quale dimostra quindi, come si è visto, un comportamento affatto diverso dal suo isomero α-acetilico. A riconferma di ciò abbiamo provato la condensazione dell'aldeide furanica sopra un miscuglio a parti uguali dei due α e β acetildimetilpirroli: il prodotto della reazione purificato dall' alcool metilico bollente si separa con rendimento quasi teorico, cristallizzato in aghetti che fondono a 181-182° e presentano gli identici caratteri deil'α-furacrilderivato.

Ciò dimostra che la condensazione con il furfurolo avviene soltanto per l'α e non per il β acetil-α β' dimetilpirrolo, il quale invece con aldeide benzoica dà facilmente il cinnamilderivato p. f. 164-165° (¹).

Azione dell'aldeide furanica sull'etere e sull'acido β-acetil α β'-dimetil α'-carbopirrolico.

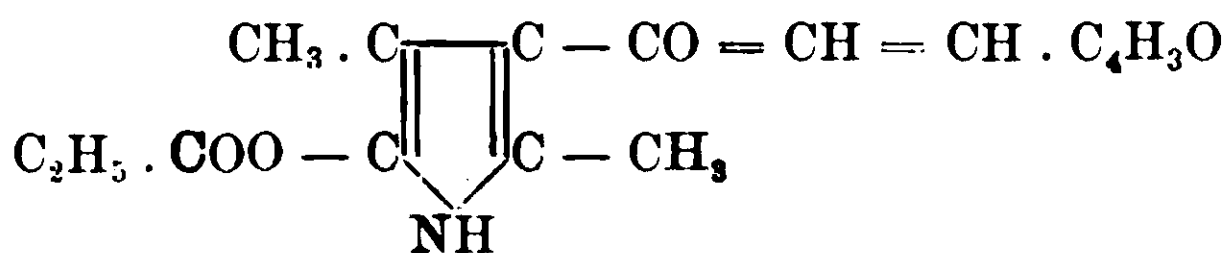
Sottoposto l'etere β-acetil dimetilcarbopirrolico all'azione del furfurolo si ottenne, come nel caso del suo isomero, il furacrilderivato corrispondente.

(¹) Gazz. ch. it., 1914. I, 472.

Gr. 2 di etere e cmc. 2 di aldeide furanica sciolti in 20 cmc. di alcool etilico vennero bolliti per pochi minuti con cmc. 2,5 di Na OH al 10 °/₀ circa. La reazione ha luogo attraverso le stesse fasi indicate per l'isomero: il prodotto rosso-cupo ottenuto si versa agitando in 300-300° cmc. di acqua dalla quale si separa dopo un poco di tempo quale sostanza gialla cristallina, che raccolta, lavata e disseccata, corrisponde in peso a circa 60 °/₀ del calcolato; ciò dipende dal fatto che durante la reazione una parte di etere si saponifica, dando luogo al furacrilderivalo dell'acido corrispondente che si separa infatti dalle acque madri alcaline filtrate, per àcidificazione con HCl.

Il derivato furacrilico dell'etere si purifica, cristallizzandolo dalla minore quantità possibile di alcool etilico bollente dal quale per raffreddamento si separa in aghetti di color giallo-solfo, che disseccati nel vuoto fondono a 149-150°.

Sottoposto all'analisi diede numeri che corrispondono a quelli calcolati pel il composto della formula:

$$\begin{array}{ccc} & CH_3 . C = & C - CO = CH = CH . C_4H_3O \\ C_2H_5 . COO - & C & C - CH_3 \\ & \multicolumn{2}{c}{NH} \end{array}$$

Gr. 0,1400 di sostanza diedero gr. 0.0743 di H_2O e gr. 0,3447 di CO_2.

In 100 parti:

Calcolato per $C_{16}H_{17}O_4N$: C = 66,89 N = 5,92.

Trovato: C = 67,14 H = 5,89.

La sostanza è assai solubile in etere acetico, alcool etilico, metilico; alquanto in benzolo ed etere etilico; quasi insolubile in etere petrolico, acqua.

Per saponificazione di questo etere con NaOH si ottiene il furacrilderivato dall'acido corrispondente α β' dimetil-β-acetil α'-carbopirrolico, a cui si arrivava pure per azione dell'aldeide furanica sull'acido.

Il prodotto della condensazione dell'aldeide furanica con l'acido β-acetildimetilcarbopirrolico che si separa, diluendo la soluzione alcoolica con molta acqua e acidificando con HCl, presenta come nel caso del derivato furacrilico dell'acido isomero, difficoltà forse maggiore di purificazione. Per ripetute cristallizzazioni da alcool

etilico al 50 %, lo si ottiene in aghi prismatici minutissimi di color giallo paglierino. Disseccati nel vuoto su $CaCl_2$ fondono decomponendosi a 179-180°.

Fu analizzato anche in questo caso il sale d'argento dell'acido, ottenuto in modo analogo al suo isomero: gr. 0,2564 del sale lasciarono per calcinazione un residuo di gr. 0,0764 di Ag.

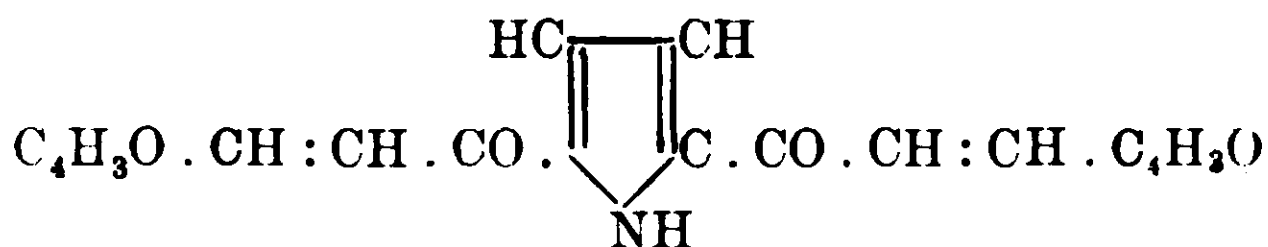
Calcolato per $C_{14}H_{22}O_4$ NAg: Ag. 29.51

Trovato %: Ag. 29.79

Questo nuovo acido è pochissimo solubile in etere di petrolio od in acqua: si scioglie alquanto in benzolo, cloroformio, etere etilico, ed è solubilissimo in alcool etilico, metilico, etere acetico.

Azione dell'aldeide furanica sull-αα'-diacetilpirrolo p. f. 161-162.

1 grammo del diacetilpirrolo sciolto a caldo in quanto basta di alcool etilico venne addizionato di 2 cmc. di furfurolo e di 4 cmc. di soluzioop di NaOH al 30 % circa. La massa che va intensamente colorandosi si riscalda per breve tempo a b. m. poi si lascia raffreddare. Cristallizza assai presto il prodotto della condensazione di colore rosso intenso: questo, raccolto alla pompa e lavato. pesa dopo essiccamento gr. 2,2, rendimento quindi quantitativo. Il composto viene fatto cristallizzare dall'alcool etilico contenente dell'ac. acetico, oppure meglio dall'etere acetico: allora esso assume un color giallo citrino e fonde a 229°: il corrispondente dicinnamilderivato fonde a 238-240 [1]. Le determinazioni d'azoto del prodotto eseguite col metodo di Kjeldahl dimostrarono che tutti e due i gruppi acetilici reagirono con l'aldeide furanica e che esso quindi è il difuracrilderivato

```
                    HC=====CH
                    ||     ||
C4H3O . CH : CH . CO . C     C . CO . CH : CH . C4H3O
                      \   /
                       NH
```

I Gr. 0.3944 di sostanza svolsero tanta NH_3 da neutralizzare cmc. 13 di H_2SO_4 n/10.

II Gr. 0.4162 di sostanza svolsero tanta NH_3 da neutralizzare cmc. 13 di H_2SO_4 n/10.

Calcolato per $C_{18}H_{13}NO_4$ %: N 4,56;

Trovato: I 4,61; II 4, 23.

[1] Ber., 17, 2954.

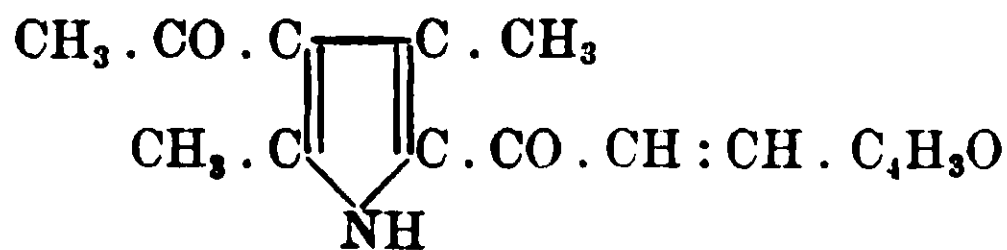
Questo difuracrilderivato si presta ad una reazione cromatica sensibilissima: con acido solforico concentrato esso si scioglie a freddo con colorazione azzurra intensa con bordo violaceo: diluendo la soluzione solforica si precipita la sostanza inalterata che con altro H_2SO_4 ridà la colorazione caratteristica.

Volendo constatare se con lo stesso trattamento il decinnamilderivato di questo diacetilpirrolo desse una simile colorazione, abbiamo preparato anche questo composto: ma esso si dimostra a freddo, pochissimo solubile in H_2SO_4 concentrato e soltanto a caldo si discioglie alquanto con colorazione rosso violacea, ma affatto paragonabile per intensità alla colorazione azzurra che produce il nostro furacrilderivato.

Azione sull'aldeide furanica sull $\alpha\beta'$-dimetil-$\alpha'\beta$-diacetilpirralo p. f. 136°.

Gr. 1 del dimetildiacetilpirrolo asimmetrico sciolti in alcool si addiziona di un doppio peso di furfurolo e di 3 cmc. NaOH al 30 %. La soluzione gialla che cosi si ottiene si fa bollire per breve tempo, essa assume allora un colore rosso cupo e lasciata a sè, deposita dopo alcune ore il prodotto della reazione che raccolto, lavato abbondantemente con acqua e lasciato in essicatore pesa gr. 1,4. Questa sostanza si fa cristallizzare ripetutamente dall'alcool etilico bollente e appena lievemente diluito, da cui si separa in forma di ciuffi di aghi prismatici che fondono a 170°.

Le determinazioni d'azoto del composto ci dissero trattarsi di un monofuracrilderivato: in base al comportamento osservato, per i due α e β acetildimetilpirroli. si può ammettere che anche in questo caso sia l'acetile in posizione α che reagisca con maggiore facilità: il composto risponderà quindi alla formula

$$
\begin{array}{c}
CH_3 . CO . C \!=\!=\! C . CH_3 \\
CH_3 . C \quad\quad C . CO . CH : CH . C_4H_3O \\
NH
\end{array}
$$

É da notare che con l'aldeide benzoica il dimetildiacetilpirrolo asimmetrico si condensa facilmente nel dicinnamilderivato p. f. 215°-216° [1].

[1] Rend. Acc. Lincei. 1893 I, 324.

I. Gr. 0.3788 di sostanza svolsero tanta NH_3 da neutralizzare cmc. 14,51 di H_2SO_4 n/10.

II. Gr. 0.3094 di sostanza svolsero tanta NH_3 da neutralizzare cmc. 12,10 di H_2SO_4 n/10.

Calcolato per $H_{15}H_{15}NO_3$ %: N. 5,45.

Trovato; I 5,36; II 5,47.

Anche questo furacrilderivato dà con H_2SO_4 concentrato nna reazione cromatica assai sensibile e caratteristica; vi si discioglie, cioè con colorazione rosso-carmino intenso che resiste abbastanza a lungo; dopo una mezz'ora circa la colorazione si fa amaranto: diluendo la soluzione solforica riprecipita il composto.

La stessa reazione si fece di confronto sul dicinnamilderivato dello stesso pirrolo: questo neil'H_2SO_4 concentrato a freddo si discioglie invece poco e lentamente con la solita colorazione gialla aranciata che con acido solforico concentrato producono tutti i furacrii e cinnamilderivati della seria dei pirroli qui sperimentati.

Parma. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Intorno alla pretesa fusione del carbonio ottenuta da O. Lummer.

Nota di M. LA ROSA.

Nei primi giorni dellanno 1914 molta parte della stampa politica internazionale annunziava colla solennità dei grandi avvenimenti la conquista dello stato liquido del carbonio.

Autore della scoperta sarebbe stato un tedesco, il Professore O. Lummer, dell'Università di Breslau, il quale era riuscito a portare dinanzi a un grande pubblico la interessante esperienza.

Parecchi mesi dopo la diffusione di queste prime notizie, e proprio allo scoppio della grande guerra, i risultati del Lummer vennero diffusamente esposti in una monografia (1).

(1) Verflüssigung d-r Kohle und, ecc.. von Dr. O. Lummer-Fr. Vieweg. Braunsch. luglio 1914.

1. — Punto di partenza delle ricerche del Lummer è stato uno studio sulla temperatura dei crateri dell'arco, sotto condizioni varie di intensità di corrente, di lunghezza dell'arco, e di pressione ambiente.

Fra altri fatti, fu trovato in questo studio che, alla pressione normale, la temperatura del cratere positivo resta costante (4200° A) allorchè l'intensità della corrente e la lunghezza dell'arco variano dentro limiti molto ampi (da 10 a 68 amp. e da 1 a 19 mm. rispet.); che quella del cratere negativo è invece variabile, ed è più bassa della prima.

Fu trovato che la temperatura del cratere positivo varia col variare della pressione del gas ambiente, e precisamente nello stesso senso di questa e che questa variazione diventa specialmente notevole a pressioni piuttosto basse; conformente a quanto si conosceva.

Fu trovato che la superficie del cratere positivo acquista una specie di stato pastoso quando si fa avvenire una diminuzione di pressione relativamente piccola a partire dalla normale; che tale superficie acquista lo stato di liquido scorrevole, con l' intensità normale delle lampade ad arco, quando la pressione ambiente viene ridotta a una atmosferà circa, e che per ulteriori abbassamenti di pressione questo stato di liquido scorrevole scompare di nuovo; poichè il cratere torna a diventare sempre più pastoso, per riprendere finalmente lo stato solido.

Speciale attenzione venne rivolta allo studio particolareggiato delle eondizioni in cui lo stato liquido veniva raggiunto; e fu trovato che esso può presentarsi sotto tutte le pressioni comprese tra $^1/_5$ e 2 atmosfere, adattando convenientemente l'intensità della corrente. In generale lo stato liquido compare con intensità di correnti più piccole di quelle corrispondenti alle condizioni di regime dell'arco.

Fu trovato infine che quando lo stato liquido si presenta, mercè graduale abbassamento della pressione, la temperatura del cratere positivo, decrescente durante l'abbassamento, torna a crescere.

Questi ultimi fatti, che appaiono molto interessanti, hanno bisogno di un corredo di prove che si cerca invano nelle 140 pagine della monografia del Lummer. La necessità di addurre delle prove indiscutibili intorno all'esistenza reale della fase liquida del carbonio si è imposta alla mente dell'A., ma egli ha creduto di rispondere in

modo più che esauriente invocando la semplice testimonianza dei suoi occhi.

Ecco infatti quello che egli scrive al riguardo:

(§ 19, pag. 73, — « In verità a chi ha veduto il fenomeno con un cannocchiale di debole ingrandimento questa questione (cioè quella di vedere se si possa veramente affermare l'esistenza di un liquido sulla superficie del cratere) appare quasi comica, così come, se ad fabbricante di colori venisse domandato perchè egli vede bianco *il bianco* e rosso *il rosso.*

Fintantochè il cratere è solido, esso sembra come una superficie rischiarata a luce diffusa, su cui crepacci e fessure si rivelano come plaghe oscure fisse, simile al disco lunare con i suoi crateri ed i suoi crepacci. Nello stato fluido, al contrario, il cratere appare come coperto da uno stagno gorgogliante e ribollente, nel quale nuotino di qua e di là dei *pesci*, simiglianti a perle brillanti. Tosto che il cratere da liquido ritorna allo stato solido, la superficie riprende l'aspetto rigido e morto.

« Quando si produce il fenomeno di fusione, si vede lì dove l'arco provoca la fusione, il liquido colare, ed egualmente spandersi, finchè ricopre tutto il cratere. Sotto certe pressioni si può osservare anche un fluido pastoso con un aspetto ondulato. Si può pure in modo unico concludere per la presenza di un vero liquido allorchè si forma una sottile crosta solida (Eiskruste) su singoli posti della superficie.... » ....

L'argomento capitale di tutta la discussione in fondo è questa:

Secondo l'impressione che abbiamo ricevuto, in certe condizioni il cratere ha l'apparenza di una cosa morta, in altre la scena morta si anima, qualche cosa di mobile si presenta; si vedono delle macchiette luminose che corrono di qua e di là, che hanno l'apparenza di pagliuzze, di *pesci*, — come le chiama l'A. nuotanti in uno stagno liquido.

Di argomenti invocati per respingere il dubbio che possa trattarsi di fatti illusori ve ne è qualcuno come questo. La presenza di un liquido si deve necessariamente ammettere, per potere spiegare il movimento dei pesci; oppure come quest'altro: Poichè la crosta non è solidalmente saldata al bordo del cratere, allora per potere negare l'esistenza del liquido, si dovrebbe ammettere che essa penda

dall'aria. Ma simili argomenti non meritano peso alcuno. I pesci nuotanti e la cresta possono essere infatti illusori; la loro esistenza non è in alcun modo controllata, epperò l'affermazione dell'esistenza del liquido ha lo stesso valore di quella dell'esistenza dello stagno, dei pesci, e delle altre cose che allietano la scena descritta dal Lummer.

Non mi dilungherò a discutere tutto quanto l'A. scrive a riguardo dei « pesci » e dei « favi », della loro origine e parentela; della forma, ecc.' come della natura, dello stato di aggregazione e del movimento dei primi.

Si tratta sempre di fatti per noi privi d'importanza, poichè se anche venissero riguardati come esatti non portano la prova più piccola intorno alla fusione del carbonio.

Sarebbe piuttosto interessante, nella mancanza di una prova diretta qualsiasi intorno alla reale presenza della fase liquida, sottoporre ad una discussione minuziosa le condizioni in cui la fusione, secondo il Lummer, sarebbe stata osservata, per convincersi bene almeno della verosimiglianza del risultato.

Però l'A. — che pure è così largo nel riportare dati numerici estesi sulla parte del lavoro che si riferisce allo studio dell'irraggiamento e alla misura delle temperature di varie sorgenti, e su altre parti assai meno importanti — non ci dà che pochissime notizie e troppo sommarie intorno a queste condizioni. Solo poche indicazioni di carattere qualitativo e pochissimi numeri, insufficienti — secondo me — a dare un'idea precisa dei fenomeni che accompagnano la fusione. Essi sono riportati quasi incidentalmente nel § 30 dedicato alla curva della temperatura del cratere positivo sotto pressioni minori dell'atmosferica.

Benchè l'A. dica a pag. 125 che « nell'intervallo di pressione da circa $^1/_5$ fino ad 1 atm. lo splendore superficiale (e per ciò la temperatura) del cratere che evapora allo stato solido è *sempre* più piccolo di quello (e per ciò della temperatura) del cratere fluido e pastoso », si ricava dai numeri della tab. IX di pag. 124 (e dal diagramma della fig. 44 di pag. 125, le sole indicazioni quantitative che la monografia contiene intorno ai fenomeni termici che accompagnano la fusione) che in questo stato si possono avere temperature uguali o più piccole di quelle presentate dal cratere solido.

Così per es. quando l'arco si trova alla pressione di 35 cm. (della serie ascendente) il cratere positivo *liquido* ha uno splendore che è 94/100 di quello del cratere *solido* a la pressione di 75 cm. Così pure il cratere liquido a la pressione di 45 cm. ha lo stesso splendore del cratere *solido* a la pressione di 68 cm.

Nel primo caso il cratere liquido possiede la temperatura di 4170° A, mentre quella del cratere solido è di 4200°; nel secondo il cratere liquido possiede quasi la stessa temperatura del solido.

Il primo fatto si può spiegare in due modi:

a) ammettendo che l'aumento di pressione di 35 a 75 cm. di Hg. faccia elevare il punto di fusione di 30° o più;

b) ammettendo che la tensione di vapore cresca rapidamente con la temperatura, tanto che elevando questa di 30° circa, la tensione che era 35 cm. diventa più grande della pressione atmosferica, sicchè il corpo sublima senza fondere.

Il secondo fatto può spiegarsi soltanto con la prima ipotesi, essendo il solo cambiamento di pressione che provoca il ritorno dallo stato liquido al solido.

Ora non voglio dire che sia proprio impossibile ammettere che nel caso del carbonio i mutamenti di pressione possano talmente influenzare il punto di fusione, da provocare uno innalzamento di circa 1° per ogni aumento di pressione di 1 cm. di Hg., ma si deve convenire che sarebbe questo un comportamento eccezionale rispetto a quanto conosciamo sulla misura dell'effetto presentato dagli altri corpi.

E più anormale appare il comportamento del carbonio se teniamo conto delle esperienze del Lummer a temperature e pressioni più elevate.

L'A. infatti sostiene di avere condotto questo corpo a temperature maggiori di 6000°, producendo l'arco in ambienti a pressioni via via più grandi, e riferisce che lungo tutta questa scala di temperatura il carbonio non fonde più, ma sublima.

Questo vorrebbe dire che ad ogni innalzamento di pressione dovrebbe corrispondere un innalzamento del punto di fusione, più grande dell'aumento di temperatura che occorre affinchè la tensione di vapore possa eguagliare la nuova pressione; cioè dovrebbe essere il $\frac{dt}{dp}$ per il liquido più grande della quantità analoga per il vapore.

Di fronte alla insufficienza delle prove in favore della fusione, ed alle difficoltà che questo fatto farebbe sorgere intorno al modo di comportarsi dei carbonio, ho creduto utile di ripetere le esperienze del Lummer, tanto più che ero fortemente indotto a dubitare dell'esattezza della loro interpretazione, dai precedenti studi di altri autori e miei sulla fusione di questo corpo, studi che danno ragione di escludere che il carbonio possa avere il punto di fusione a le temperature che si raggiungono nell'arco voltaico.

Ho adoperato, a tal fine, la stessa disposizione sperimentale di cui mi sono servito nelle mie ricerche sulle trasformazioni dell'arco a pressioni decrescenti e più piccole dell'atmosferica [1]. Ho disposto la lampada ad arco sul piatto di una campana pneumatica fornito di due conduttore elettriche indipendenti; una delle quali fa agire il regolatore, l'altra serve all'alimentazione dell'arco.

La campana di rame, fornita di anello a vite che si adatta sul piatto, porta due finestre a 90° l'una dall'altra. I carboni sono disposti in modo che il cratere positivo, completamente libero, resti affacciato ad una delle due finestre, ed è visto perciò di profilo dall'altra.

Avonti a ciascuna finestra ho disposto un obbiettivo da proiezione, ed ho osservato le due immagini del cratere, sia raccogliendole su schermi di gesso, sia facendole cadere direttamente sopra un oculare provveduto di opportuni vetri colorati. Mettendo bene al punto l'immagine del cratere, e badando che l'arco stia fermo, si vedono facilmente « i pesci » e tutta la scena descritta dai Lummer. Si scorgono tante macchioline a forma di poligoni pressochè regolari, spesso esagonali, che spiccano in chiaro sul fondo luminoso del cratere. Esse sono in continua agitazione e molto spesso appaiono animate da un moto progressivo, che le fa assomiliare ad uno sciame d'insetti, o ad una frotta di pesci.

Esse si presentano meglio distinte quando la pressione sotto cui l'arco accende è più piccola dell'atmosferica, e l'arco non è troppo corto. Però abbassando la pressione al di sotto di una mezza atmosfera (il valore limite della pressione dipende dall' intensità di alimentazione e dalla lunghezza dell'arco) scompaiono, mentre si nota

[1] Rend. Lincei, s. 5.a vol. XXI, 1912.

che il cratere dell'arco diventa più esteso, meno nettamente delimitato, ed assai meno lominoso. In queste condizioni si comincia a preparare un mutamento di forma della scarica, la quale tende a perdere sull'anodo i caratteri dell'arco comune, per prendere quelli del bagliore.

A pressioni più elevate « i pesci » di Lummer si presentano sempre assai facilmente, anche quando l'arco è alimentato da intensità uguali o più grandi (contrariamente a quanto afferma il Lummer) di quelle di regime per le lampade comuni.

Ho notato però, che la qualità dei carboni ha una certa influenza sul fenomeno; si prestano meglio i carboni più compatti, e di aspetto più gratifico. Un altro particolare interessante è questo: i carboni nuovi non dànno subito, al momento dell'accensione, il fenomeno in parola; a differenza di quanto avviene per i carboni già adoperati, specialmente se da poco tempo.

E' fuori di dubbio che questi « pesci » sono delle pagliuzze di grafite allo stato *solido*, come lo stesso Lummer riconosce. E' cosa troppo nota, e non da breve tempo, che l'estremità dei carboni su cui si formano i crateri, e specialmente quella dei carbone positivo, si trasformano lentamente in grafite.

Ora nel cratere positivo, quando la pressione non è bassa, avviene continuamente una vera desquammazione; i cristallini di grafite, che come si sa sono tavolette esagonali, si staccano in parte dal carbone, vengono sollevati e fortemente riscaldati dalla base della colonna positiva, raggiungono una temperatura più elevata del cratere stesso, poichè non perdono più calore per conduzione. Esse *spiccano per ciò in chiaro* sul fondo già tanto luminoso del cratere.

La presenza di queste pagliuzze solide a temperatura più alta della superficie del cratere ed alla stessa pressione basta da sola a smentire l'opinione del Lummer sullo stato liquido del carbone nel cratere.

Osservando attentamente il fenomeno, ci si persuade facilmente che il movimento di agitazione da cui queste pagliuzze sono animate ha delle cause ben diverse dal fluttuare nello stagno liquido immaginato dal Lummer.

Queste pagliuzze restano attaccate per qualche lembo al cratere, e trovandosi in una atmosfera tanto agitata, come deve essere la colonna positiva dell'arco, e dando esse stesse abbondante vapore,

tanto vero che rapidamente si consumano, sono costrette a sventolare incessantemente, finchè si consumano, si perforano e finiscono per trasformarsi in vapore, lasciando il posto alle nuove sottostanti, che nel mentre sono venute formandosi.

Seguendo per un po' di tempo l'immagine del cratere sullo schermo di gesso, non si può conservare dubbio sulla vera natura dell'interessante fenomeno. Ma a togliere ogni *scrupolo* provvede benissimo l'osservazione del *profilo* del cratere.

Basta aspettare che il cratere capiti in posizione opportuna per vedere l'agitarsi vivace di tutte queste squammette, sospese nella colonna luminosa, ma ancora trattenute per qualche punto sul carbone. Spesso si riesce a vederne qualcuna staccarsi completamente, e venire travolta rapidamente dalla colonna di vapore che si solleva dal cratere.

Finchè l'arco è perfettamente immobile, o per dire meglio, finchè la posizione del cratere positivo si mantiene veramente invariabile sul carbone, « i pesci » del Lummer sono animati *da questo solo movimento.*

Appena il cratere comincia a viaggiare (ciò che è frequente nell'arco) lo sciame di farfalle (chiamamole così per imitare il linguaggio immaginoso) si mette in viaggio. Però questo moto d'insieme delle pagliuzze di grafite — come si prevede facilmente — è semplicemente illusorio.

L'arco in viaggio, forma sulla sua via nuove pagliuzze, le solleva, le illumina e le agita, mentre ne abbandona altre che tornano nell'oscurità e nella quiete. Ogni pagliuzza nasce, si agita e finisce pressochè allo stesso posto; di moto progressivo lungo la superficie del cretere non vi è traccia.

Quando il cratere dell'arco viaggia troppo rapidamente, p. e. quando l'arco imprende a girare, il fenomeno dei « pesci » non si osserva più.

Si osserva difficilmente anche quando il movimento non è rapido, se i carboni sono nuovi e l'arco è accesso da recente. La ragione del primo fatto è troppo ovvia, e collima con le osservazioni precedenti; la ragione del secondo è pure evidente: sui posti che non sono stati toccati dall'arco le laminette di grafite mancano, e se l'arco vi passa sopra rapidamente non hanno tempo dì produrvisi e di staccarsi.

Oltre a questi fenomeni nulla di nuovo mi è riuscito di constatare alla superficie del cretere. Nella regione più esterna (come molte altre volte è stato osservato da tutti coloro che hanno avuto un po' di famigliarità con l'arco) si vedono sorgere delle sferule, che sembrano gocce di liquido, che sono talvolta veramente goccioline di carburi, ma che più spesso — secondo me — sono bolle di vapori, di sostanze più volatili del carbonio, che vengono spinte fuori dalle regioni marginali del cratere e che si ricondensano appena venute fuori dal carbone a causa della temperatura più bassa che essi trovano.

Quando l'arco è molto tranquillo accade spesso di osservare sulla immagine della superficie del cratere, un cambiamento ben distinto dal moto di agitazione delle pagliuzze. Questa superficie non è uniformemente illuminata; su essa si vedono le pagliuzze che si agitano, i favi, e molte rugosità, vere figure di erosione, che risultano dalla desquammazione e dall'evaporazione del fondo del cratere.

Ora, nelle condizioni a cui alludo, queste figure di erosione, si vedono deformarsi e dissolversi e come muoversi sulla superficie del cratore, proprio come le nuvole sopra un cielo parzialmente coperto, ciò che dà fedelmente l'impressione di un liquido viscoso che si spande sulla superficie, colando qui in lenti rivoletti, corrugandosi altrove come uno strato di pasta.

Studiando attentamente il fenomeno, ho osservato che questa apparenza si produce quando l'arco oltrepassa una certa lunghezza, e tutte le volte che il cratere invece di essere ben normale all'asse dell'arco, e ben riparato nella massa del carbone, comincia a vagare e si forma di preferenza sulla superficie laterale dell'elettrodo; insomma allorchè l'arco invece di essere direi quasi annidato e riparato fra i due carboni, è molto esposto alle correnti convettive esterne.

In tali condizioni le nubi di vapore che s'innalzano dal cratere vengono rapidamente portate via, e l'evaporazione diviene forse più rapida.

Sono appunto i movimenti di queste dense colonne di vapore che producono l'apparenza descritta.

Che ci sia veramente uno stratarello di liquido sulla superficie del cratere si può escludere, proprio in base alla presenza dei « pesci » del Lummer. Il moto rapido di agitazione delle pagliezze sarebbe infatti manifestamente impossibile, se esse fossero immerse in uno statarello di liquido viscoso.

Anche l'esame microscopico del cratere fatto appena spento l'arco lascia escludere nettamente l'ipotesi della fusione.

La superficie del cratere è tutta tappezzata da una moltitudine di squammette di grafite, a contorni *irregolari*, e lucenti. Esse non appaiono saldate l'una con l'altra, o col carbone sottostante, e formano come una polvere incoerente deposta sull'elettrodo. In nessun punto si trova traccia di superfici lisce e compatte, di sferulette, o un altro segno qualsiasi che faccia pensare alla fusione. L'aspetto di questo strato di grafite, per questo riguardo, è profondameute diverso da quello presentato dalla grafite che si formava p. es. nelle mie esperienze coll'arco musicale ([1]).

Possiamo dunque ben concludere da tutti questi fatti che il carbone, nel cratere positivo dall'arco è certamente allo stato *solido;* a quella temperatura esso subisce veramente una trasformazione: il passaggio dello stato amorfo al cristallino; e se vogliamo adottare le vedute di Tammann potremo dire bene che esso subisce un cambiamento di stato, ma passa dallo stato di *liquido* sopra raffreddato ailo stato *solido.*

La prova diretta della fusione che il Lummer credette di avere conquistato, e che con tanta solennità annunziò, si riduce dunque ad una semplice illusione.

Cadnta così questa prova del vedere immediato, nulla resta nelle ricerche del Lummer che possa dare un lontano contributo intorno alla fusione del carbonio.

E del resto sono profondamente convinto che non è presunzione da parte mia l'affermare che questo problema ha già ricevuto la sua soluzione.

Le mie ricerche su questo argomento hanno raggiunto la metà. E non credo affatto che si possa afiermare che si tratta di semplici prove indiziarie, come il Lummer si è compiaciuto di chiamare i miei risultati, nell'esame critico dei lavori anteriori sull'asgomento; esame che appare troppo superficiale, e per la parte che mi riguarda, incompleto.

Dei fatti sperimentali che furono da me addotti in sostegno delle mie conclusioni è stato interamente taciuto quello che a me sembra

([1]) Nuovo Cimento, S. V, 18, agosto 1909.

di un valore dimostrativo indiscutibile: la presenza di spruzzi di grafite sopra la capsula di porcellana, nelle esperienze di fusione per mezzo dell'effetto Joule.

Vale la pena di ricordare quest'esperienza ([1]). Riscaldando per alcuni minuti un bastoncino di carbone (mm. 2 di diametro) al calore bianco, e poi lanciando attraverso di esso una corrente molto intensa in modo da provocarne l'esplosione, si ottenevano sulle pareti della capsula di porcellana che copriva il filamento, delle macchie grigie lucenti, circondate da un'eureola nera e priva di splendore, da cui s'irradiano delle linee grigio-brune sbiadite. La parte centrale di ogni macchia risultava costituita da laminette di grafite minutissime e lucenti che per l'aspetto nulla avevano di comune con i soliti depositi di carbone ottenuti per sublimazione. L'aureola nera che circondava ogni macchia appariva invece identica a questi depositi; risultava cioè di uno strato di polvere tenuissima di carbone, punto aderente alle pareti, dotata dei caratteri del nero-fnmo.

La presenza di queste macchie di forma irregolare, di diametro variabile e spesso grandi circa un centimetro sparse qua e là a caso nella regione affacciata al bastoncino non può altrimenti spiegarsi che pensando a qualche cosa che sia spruzzata, e rimasta attaccata alle pareti. Questo qualche cosa che aderiva così fortemente da richiedere uno strofinio energico e prolungato per venir via, e che lasciava quasi sempre tracce apprezzabili alle pareti, non poteva essere che allo stato liquido. Un corpo anche molto pastoso non avrebbe potuto per il semplice urto contro la parete, distendervisi al punto da formare strati sottilissimi, spesso dotati dei colori d'interferenza e di 10 mm. di diametro, anche se vi fosse stato spinto con velocità molto grande. Era dunque del carbone liquido, che schizzando dal bastoncino rovente si attacava alle pareti e vi solidificava sotto forma di grafite, mentre il vapore che da esso si svolgeva, nell'atto in cui si avvinava alle pareti si depositava sotto forma di nero-fumo.

Su questo modo d'interpretare non mi sembra cbe si possa elevare dubbio aleuno. Nè gioverebbe invocare la presenza di impurezze, per ammettere la formazione di composti più fusibili del carbonio, che avrebbero potuto dare le macchie asservate.

[1]) Nuovo Cimento, S. V., vol. 20°. pag. 302, 1910.

Nel mio lavoro ho detto delle cure prese per la purificazione dei bastoncini di carbone sottoposti alla esperienza, mercè le quali fu possibile ridurre questi bastoncini allo stesso grado di purezza del carbone di zucchero. È qui posso aggiungere che delle nuove prove che ho appositamente fatte hanno nettamente dimostrato che la presenza delle impurezze *nuoce* alla buona riuscita delle esperienze, perchè adoperando bacchettine non purificate *gli spruzzi sulle pareti non si possono ottenere.*

Non è difficile intendere la ragione di questo curioso risultato. Le impurezze sparse qua e là nella massa del carbone formano dei composti fusibili, sicchè il bastoncino acquista in certi punti una pastosità notevole a temperatura non molto elevata. Esso perciò si rompe prima che la temperatura abbia potuto raggiungere il valore occorrente per fluidificare bene la massa.

Se il Lummer avesse riferito e discussò nella sua introduzione questa esperienza non avrebbe potuto scrivervi sotto, come suo giudizio sintetico, che le prove da me addotte erano soltanto indiziarie, Il grande rilievo che egli ha dato al suo lavoro ne avrebbe però sofferto! Nè questo è tutto. Altri fatti di quelli da me riferiti meritavano bene l'onore di alcune righe di discussione, prima di venire relegati nel fascio delle prove indiziarie.

Così il fatto della formazione di massecole di grafite molto compatte di granellini piccolissimi di polvere di carbone, di zucchero, sotto l'azione dell'*arco cantante*, avrebbe dovuto dargli motivo a riflettere [1].

Milioni e milioni di granuli originari di carbone venivano — senza l'intervento di pressione alcuna — agglutinati fortemente insieme alla scarica, e trasformati in grafite, senza che nella massa rappresa ottenuta dopo l'esperienza, apparisse all'esame microscopico, traccia alcuna dei contorni dei granuli primitivi. E ciò quando il contenuto d'impurezze impigliato ancora nella massa era inferiore a 0.05 °/₀ (più piccolo di quello del carbone originario 0.08 °/₀) per il processo di auto depurazione che ha luogo a queste alte temperature, cioè quando il contenuto delle impurezze era così esiguo da non lasciar credito al sospetto che esse potessero servire alla formazione

[1] Nuovo Cimento. vol. 18°, l. c.

di un composto più fusibile, capace di cementare i singoli granuli. Lo sviluppo enorme della superficie dei granuli avrebbe richiesto quantità grande di questo cemento, ed a ciò certamente non poteva bastare la traccia d'impurezze contenute nel carbone. E poi, in ogni modo, l'esame microscopico, sotto forti ingrandimenti, fatto illuminando il preparato dal di sopra, non lasciò mai scorgere il più piccolo *segno di eterogeneità nelle massecole di grafite ottenute,* la più piccola traccia di una *struttara a granuli tenuti insieme da un cemento.*

Sulla fede di questi fatti, e degli altri che nei miei lavori sono esposti, analizzati, discussi, vagliati, e in tutti i modi da me stesso assoggettati ad una critica implacabile venni nel convincime che nelle condizioni in cui io lavoravo *il carbonio raggiunge effettivamente lo stato liquido.*

E questa conclusione credo ancora di potere sostenere con la più salda convinzione, rileggendo i miei lavori ed i miei appunti, con quella maggiore serenità di mente, e con la più larga esperienza che gli anni trascorsi hanno potuto portarmi.

Palermo. — Istituto Fisico della R. Università.

Ricerche chimiche sull' "Elaphomyces hirtus„:
Nota di G. ISSOGLIO.

PREFAZIONE DEL PROF. O. MATTIROLO.

La chimica dei funghi ipogei (*Tuberaceae-Hymenogastreae,* ecc.) è oggi ancora in condizioni da non permettere serie deduzioni scientifiche.

Infatti, mentre le analisi di Bonnet, Böhmer, Bouillon-Lagrange, Chatin, Dahlem, Ferry de la Bellone, König, Kohlrausch, Lefort, Mörner, Payen, Pizzi, Strohmer, Siegel, ecc., ci rivelano la presenza e le percentuali dei principali elementi costitutivi della *gleba* di questi funghi; esse non ci illuminano egualmente sul modo con cui tali elementi sono raggruppati per costituire i vari albuminoidi, i glucosii, le cellulose, i grassi, gli olii eterei, ecc. ecc., in essi contenuti.

Soltanto la conoscenza esatta della quantità di queste sostanze ci permetferà di ragionare in modo positivo intorno alla biologia, al bilancio organico e al valore alimentare dei funghi ipogei. i quali vanno soggetti a variazioni importantissime dal punto di vista chimico, secondo il grado di loro maturazione.

Si sa, ad esempio, che i tartufi giovani, ancora inodori, abbondano di glicogeno; mentre quelli maturi, odorosi, sono ricchi di grassi e privi invece di glicogeno ([1]); e che di pari passo con queste trasformazioni, alıre variazioni di non minore importanza hanno pure luogo nei principî azotati, le quali si accompagnano collo sviluppo di speciali sostanze odorose solforate.

Le poche ricerche *serie*, già fatte in questo campo dal chimico francese Bourquelot, relativamente al modo di comportarsi delle varie sostanze nei differenti periodi di sviluppo dei funghi, valgono a dimostrare con quale benefizio di inventario si debbano accettare le analisi che noi possediamo, anche per ciò che in nessuna di esse è tenuto conto dello stato di sviluppo degli individui esaminati.

Nell'intento di giovare al progresso di questi studi, vado raccogliendo quantità di materiali, preparandoli allo stato di essiccazione, onde concederli in esame a chimici provetti e volenterosi.

Un primo saggio di questi materiali ha dato in esame al Dottor Giovanni Issoglio, libero-docente di Chimica bromatologica nella R. Università di Torino, e le sue conclusioni formano l'oggetto della Nota chs io mi onoro di presentare ai chimici e ai botanici.

Il Dott. Issoglio, dietro mio consiglio, ha studiato la composizione chimica di un fungo ipogeo comune nelle Pinete, dove vive come simbionte, specialmente delle radici del *Pinus sylvestris* Linn.

L'*Elaphomices hirtus* Tul., descritto la prima volta nell'anno 1831 sotto il nome di *E. variegatus* dal micologo milanese Carlo Vittadini, offre un campo di ricerche chimiche ancora si può dire ignorato; perocchè le poche notizie che la scienza possiede sulla costituzione di questo ipogeo e delle specie congeneri, sono ancora rudimentali.

([1]) Sopra questo fatto io ho anzi proposto un metodo facile per giudicare, coll'uso dell'acqua iodata, dello stato di maturazione dei tartuii. V. O. Mattirolo, Sul valore sistematico del « Choiromyces meandriformis », ecc.. « Malpighia », 1892, pagg. 19 e 22.

L'analisi che ci ha dato lo Spegazzini nell'anno 1881 ([1]) e i pochi dati che trovansi riferiti nel volume dello Zelner ([2]) sono da ritenersi di scarsissimo valore.

A questo primo saggio, che devo alla gentilezza e alla perizia del Dott. Issoglio, nutro fiducia, altri ne potranno seguire fra breve.

Sebbene sia cosa oltremodo faticosa e anche difficile la raccolta dei materiali, io continuerò a ricercarli, persuaso di poter riuscire a radunare elementi di studio interessanti, per mezzo dei quali i chimici potranno svelare non pochi dei tanti misteri che ancora avvolgono la conoscenza di esseri così importanti per le relazioni che essi contraggono colle radici degli alberi delle nostre foreste.

La luce che attendiamo da queste ricerche, speriamo non abbia a giovare ai chimici soltanto, ma anche ai silvicultori, ai quali, nel momento presente, il problema della ricostituzione delle nostre foreste (verso il quale si elevano i nostri più ardenti desideri) incombe come dovere altissimamente patriottico.

Torino, marzo 1917.

O. Mattirolo.

L'*Elaphomyces hirtus* (Tulasne) è una specie di elafomiceti o tartufi cervini, che presenta il corpo fruttifero costituito dal *peridio* od *ascoma* duro, coriaceo, di colore avana chiaro, racchiudente la *gleba*, formata da residui miceliari assai fini e tenui e dalla massa delle spore di 24 μ di diametro, di colore bruno. La gleba però non è sempre omogenea e non giunge ad ugual grado di maturità per tutti gli individui, cosicchè, mentre alcuni presentano i caratteri sovraccennati col contenuto del peridio finamente polverulento e nero altri (i più giovani) invece mostrano ancora un ammasso di ife feltrate biancastre ed anche grigiastre o grigio-brune.

([1]) C. Spegazzini, Notas y apuntes sobre los Elaphomicetes especialmente referentes al « Elapomyces variegatus » Vitt., « Ann. Soc. Cient. Argentina », Buenos Aires, XI, 1881, pagg. 61, 72.

([2]) Zelner, Chomie der höheren Pilze. Leipzig, 1907. Sono ivi ricordate le ricerche di Bourquelot, Blitz, Bissingen, Busse, Harz, Ludwig, Mattirolo, Rochleder, ecc.

Prima di sottoporre all'analisi gli elafomiceti che avevo a disposizione e che erano stati conservati per parecchio tempo in laboratorio allo stato secco, ho creduto opportuno mediante uno spazzolino di crine pulire ogni individuo dalle piccole quantità di terra ancora aderenti al corpo fruttifero; con un coltellino aprii il corpo fruttifero separando il peridio dalla gleba, avendo cura di raschiare con lo stesso coltello le parti che non volessero staccarsi con facilità.

La gleba costituisce dal 35 al 40 % di peso del corpo fruttifero.

Fatta questa separazione, seguii l'analisi chimica per conoscere la composizione mediata delle sostanze che dovevo studiare:

Peridio.		Sulla sostanza secca all'aria	Sulla sostanza secca a 100°-110°
Acqua	%	11,83	—
Ceneri	»	2,73	3,09
Sostanra organica. .	»	85,44	96,91
		100,00	100,00

La sostanza organica *peridio* è così costituita:

Sostanze estrattive	%	67,83	76,93
Azoto totale	»	1,48	1,67
Sostanze albuminoidi calcolate come segue: N × 6.25 . . .	»	9,25	10,49
Cellulosa dei funghi.	»	7,34	8,34
Estratto etereo	»	1,02	1,15

Da questa analisi risulta nel peridio una relativa povertà in grassi ed in sostanze azotate albuminoidi ed una ricchezza in carboidrati. Le ceneri sono in special modo ricche in potassio ed anidride fosforica con piccolissima quantità di magnesio e calcio e relativamente piccole quantità di silicio ed acido solforico. Per tali ceneri non ho creduto opportuno far seguire all'analisi qualitativa quella quantitativa, perchè questa esulava dai miei scopi.

La *gleba*, costituita come dissi, venne analizzata a parte. La polvere leggera non viene bagnata in alcun modo dall'acqua, ma galleggia sopra di essa; per favorirne l'immersione, occorre aggiungere una piccola quantità di alcool etilico, tanto da inumidire le spore.

L'analisi chimica ha dato i seguenti risultati:

Gleba		Sulla sostauza secca all'aria	Sulla sostanza secca a 100°-110°
Acqua . . . . , .	%	12,71	—
Ceneri	»	1,70	1,84
Sostanza organica .	»	85,69	98,16
		100,00	100,00

La sostanza organica della *gleba* ha la seguente composizione:

		Sulla sostauza secca all'aria	Sulla sostanza secca a 100°-110°
Azoto totale	%	3,50	4,00
Sostanza albuminoide calcolata come segue: N × 6,25 . . .	»	21,78	25,07
Sostanza estrattiva	»	55,14	63,15
Cellulosa dei funghi	»	7.43	8,50
Estratto etereo	»	1,25	1,43

L'anaiisi chimica qualitativa delle ceneri dimostra presente in prevalenza il fosfato di potassio sovra gli altri costituenti. Parte del calcio si trova sotto forma di solfato, confermando in ciò le esperienze di Rochleder ([1]), il quale avrebbe riscontrato neil'*Elaphomyces granulatus* il calcio allo stato di gesso.

Siccome io ho sperimentato sovra campioni essiccati all'aria e già da tempo conservati in laboratorio, così non ho potuto riscontrard nei funghi analizzati che minima quantità di ammoniaca combinata ad acidi organici, mentre ci è noto che lo stesso autore citato avrebbe nel fungo predetto riscontrata una certa quantità di sali ammoniacali.

Questa ammoniaca è essenzialmente presente nei funghi freschi in piena attività vegetativa.

Estratto etereo. — Esaminando la composizione chimica immediata dell'*Elaphomyces hirtus* fui colpito dalla esistenza in esso di una esigua quantità di sostanza grassa, mentre è noto che le spore dei funghi e specialmente quelle degli ascomiceti contengono una

([1]) Chemic der höheren Pilze, J. Zellner.

certa quantità di sostanza grassa, come materiale di riserva; sostanze grasse che sono ben visibili nelle spore degli individui freschi e ben conservati e che si presentano sotto forma di goccioline trasparenti, assai rifrangenti, che ricordano molto bene le goccioline di grasso del latte od anche le goccioline di grasso liquido contenute nei tessuti delle piante e degli animali.

Queste goccioline molte volte assurgono ad importanza per l'esame delle spore dei funghi, tanto che il loro numero e la loro posizione servono come carattere diagnostico per distinguere le spore di una specie da quelle dell'altra.

Queste goccioline oleose, mentre si osservano molto bene al microscopio, operando, come dissi, con spore fresche e recenti, non si osservano invece nelle spore dei funghi essiccati e conservati per molto tempo allo stato secco. Lo stesso dicasi delle spore contenute negli aschi di alcune *pezize* essiccate, che erano prive delle goccioline oleose. Ad ogni modo la piccola quantità di grassi riscontrati mi fece nascere il dubbio, che l'etere col quale si faceva l'estrazione del grasso, non potesse entrare nella spora organicamente costituita, e non estraesse quindi tutta la sostanza grassa. A noi sono infatti note le esperienze del Bouchner, il quale, soltanto con mezzi meccanici potentissimi, ha potuto estrarre dalle cellule dei saccaromiceti la zimasi alcoolica, che per lo dianzi era perfettamente sconosciuta ai chimici.

Ho quindi pensato dapprima di ricorrere agli stessi mezzi meccanici per tentare di estrarre i grassi delle spore degli elafomiceti, ma poi, essendomi occorso alla mente che le sostanze grasse sono assai resistenti ai reattivi chimici, ho tentato di risolvere il problema molto interressante per la biologia vegetale con un metodo puramente chimico, non avendo a mia disposizione nè macine nè presse idrauliche della potenzialità necessaria.

Con un setaccio, le cui maglie misuravano 0,25 millimetri d diametro, ho separato le spore dalle ife fungine e dette spore ho sottoposto ad un'estrazione eterea in un apparecchio Soxhlet.

Promulgata l'estrazione per 6 ore, determinai quantitativamente il grasso asportato uguale ad 1,12 %.

Le spore da cui ho estratto il grasso essiccai e trattai in un palloncino con acido solforico al 60 %, scaldando a bagno-maria a

ricadere eer 12 ore. Dopo questo tempo diluii con acqua e raccolsi sovra un filtrino tarato lavando con acqua calda sino a che il filtrato non dava più intorbidamento col cloruro di bario. Feci essiccare in stufa a 100° e pesai. L'acido solforico aveva asportato il 75 % della sostanza. Il residuo bruno e secco rimasto sul filtro rimisi nell'apparecchio Soxhlet ed estrassi nuovamente un etere. L'etere estrasse una piccola quantità di sostanza grassa di colore leggermente giallo, che venne essiccata a 100° e pesata, rapportando col calcolo a 100 parti di sostanza primitiva.

Il grasso trovato in questa seconda estrazione era costituito, sovra 100 pasti di spore, da grammi 0,50 di grasso neutro e da grammi 1 di acidi grassi liberi.

Tanto i grassi neutri, come gli acidi grassi trovati in questa seconda estrazione, potevano non preesistere nelle spore analizzate, ma essersi formate in seguito ad idrolizzazione delle sostanze albumoidi. Ad ogni modo, pur ammettendo che tutti questi derivati grassi fossero preesistenti, e trasformando gli acidi grassi in grassi neutri addizionandovi un decimo del peso, dovuto alla glicerina, si ottiene un totale di grasso uguale ad 1,60, che addizionato a quello proveniente dalla prima estrazione (1,12), porta ad una quantità di grassi uguale a 2,72.

In riassunto, la quantità di grasso trovata nell'*Elaphomyces hirtus* è molto piccola, nè so a qual causa attribuire questa povertà di estratto etereo. Sarà essa dipendente dalla prolungata essiccazione del fungo, oppure dalle difficoltà di estrazione, o dalla natura intrinseca delle spore?

Non mi fu possibile, allo stato attuale delle ricerche, la risposta a queste domande, che mi sono rivolto.

Ciò che rimane indisciolto nell'etere dalla seconda estrazione venne trattato con soluzione diluitissima e calda di ammoniaca, la quale estrae una sostanza colorante bruna. Questa sostanza colorante, di cui si dirà in seguito, venne epavorata a secco e pesata (gr. 4,28 per 100 p. di spore). Rimane ancora indisciolta una polvere bruna, che, vista al microscopio, dimostra di essere costituita dall'episporio sotto forma di piccole borsette vuote, che resistono bene alla soda caustica al 5 %, ma sono disciolte assai facilmente da poche goccie di acqua di Javelle.

Il peridio dell'*Elaphomyces hirtus* triturato in un mortaio posi in un estrattore Soxhlet, estraendo con etere ordinario. Distillato l'etere, liberai il residuo dalle ultime traccio di solvente scaldando a bagno-maria e facendovi passare una corrente di anidride carbonica.

Il grasso ottenuto è di colore giallo-pallido, e ripreso con etere lascia separare una sostanza bianca cristallina, poco solubile in questo solvente.

Il grasso ricavato dal peridio e specialmente poi quello ricavato dalla gleba, conteneva una piccola quantità di fosforo organometallico, ciò che dimostra nel corpo esaminato la presenza di piccole quantità di lecitine.

Micosterina. — L'estratto etereo del peridio contiene, come ho detto, una sostanza bianca poco solubile in etere, la quale raccolsi sopra un filtro e lavai con poco etere.

Questo residuo rimasto insolubile sul filtro scaldai a ricadere con potassa caustica alcoolica al 3 %.

Dopo raffreddamento diluii con acqua e lasciai in riposo: la sostanza insolubile raccoltasi in fondo al recipiente separai raccogliendola sopra un filtro.

Sciolsi in alcool concentrato e feci cristallizzare dall'alcool a caldo: si separarono finissimi aghi a rosetta, che vennero essiccati tra carta, poi a 100°. Il prodotto ottenuto dopo varie cristallizzazioni dall'alcool è in aghetti finissimi, leggeri, setacei, bianchi, fusibili a 265°.

Triturato leggermente in mortaio di agata e toccato con una spatola di platino, si elettrizza.

Nessuno dei composti estratti dai funghi ed appartenenti al gruppo delle calesterine ha un punto di fusione cosi elevato.

Bamberger e Landfleld [1] hanno estratto due sostanze di questo gruppo dallo *Scleroderma aurantium:* l'una cristallizza in lamelle trasparenti regolamentari e fonde a 176°-178°, l'altra dall'etere si ha in aghetti sottili fusibili a 196°-197$_0$; tuttavia havvi ancora molta differenza dal punto di fusione segnato per la sostanza da me estratta dall'*Elavhomyces hirtus.*

[1] M. 1916, pag. 963.

Questa sostanza a punto di fusione alto si avvicina ad alcune titosterine che in questi ultimi tempi furono ricavate dalle piante e che presentano per lo più un peso molecolare piuttosto elevato, come, ad esempio, l'*Arnidiol* ricavato da Klobb dall'*Armica montana* (1), il *Faradlol* (2), che lo stesso autose ricavò dalla *Tussilago farfara.*

Sostanze della stessa natura furono ricavate recentemente da Scurti (3) nelle oleacee e distinte coi nomi di *oleamolo, ligustrolo* e *fillirolo*, mentre pare siano esse della stessa natura di quella stessa sostanza cristallina, estraibile con etere, e riscontrata da molti autori nel sughero sotto il nome di *cerina* e che venne ancora separata e studiata ultimamente dallo stesso Scurti.

Ho sottoposto all'analisi elementare il composto che ho descritto poc'anzi ed ho ottenuto i seguenti risultati:

Gr. 0,1076 di sostauza essiccata a 100° diedero gr. 0,3088 di CO^2 e gr. 0,1224 di H^2O.

	Trovato
Carbonio °/°	78,25
Idrogeno »	11,60

Per un composto avente la formola $C^{20}H^{36}O^2$, oppure quella di $C^{30}H^{54}O^3$, si calcola:

	Trovato
Carbonio °/₀	77,90
Idrogeno »	11,70

Per conoscere a quale delle due formole sovrascritte appartiene la sostanza analizzata ho determinato il peso molecolare col metodo crioscopico (4) (apparecchio Beckmann) ed ho ottenuto i seguenti numeri:

Sostanza gr. 0,0974; acido acetico glaciale gr. 14,682:

$$\Delta = 0^0,06 \; ; \; K = 39.$$

	Trovato	Calcolato per $C^{30}H^{54}O^3$
Peso molecolare	431	462

(1) « Bull. Soc. Pharmac. », 160, (1910), pag. 228.
(2) Id., id.
(3) « Annali della R. Stazione chimico-agraria di Roma », voi. V, (1911).
(4) L'analisi elementare ed il peso molecolare furono eseguiti nel laboratorio di chimica farmaceutica della R. Univertà diretto dal Prof. I. Guareschi, che ringrazio sentitamente.

Do il nome di *micosterina* alla sostanza analizzata, appellativo che mi serve per indicare la sua origine dai funghi, il suo carattere chimico e la sua consistenza solida.

Le esigue quantità di sostanza avute a disposizione mi impedirono di studiare più intimamente la costituzione di questa micosterina, però le reazioni chimiche ottenute mi permettono di stabilire un parallelo fra questo prodotto e le colesterine estratte dai funghi.

1° *Azione dell'acido solforico concentrato.* — Si scioglie in acido solforico concentrato senza colorarsi notevolmente; si nota leggera colorazione gialla; per aggiunta di acqua si ha intorbidamento bianco.

Secondo Gérard le colesterine vegetali con acido solforico concentrato si colorano in rosso e dànno con acqua precipitato verde; la micosterina da me studiata si avvicinerebbe per questa reazione a quelle animali, che con acido solforico si colorano in giallo e con acqua dànno intorbidamento bianco.

2° *Reazione di Hesse-Salkowski.* — Nessuna colorazione.

3° *Reazione di Schiff-Mochs.* — Evaporando la micosterina col reattivo di Obermayer (acido cloridrico concentrato, in cui sono sciolti grammi 0,3 °/₀ di cloruro ferrico) si ottiene un residuo azzurro-cupo con riflessi di color-grigio.

4° Con *acido nitrico* concentrato a freddo non si ha alcuna colorazione. Evaporando sopra una piccola fiamma l'acido nitrico si ottiene un residuo giallo, che ha odore leggero di muschio, e che con ammoniaca prende colorazione rosso-ranciata.

Addizionando idrato sodico la colorazione non cambia.

5° *Reazione Liebermann-Burchard.* = Sciolta la sostanza in cloroformio. si addiziona ugual volume di anidride acetica e due gocce di acido solforico concentrato, ottenendo così una splendida colorazione violetta, che passa al rosso-bruno, poi al rosso-malva.

Da questi risultati analitici si deduce che la micosterina da me analizzala e purificata non dà le reazioni solite delle fitosterine. Dà soltanto queste reazioni quando è impura e sono necessarie due o tre cristallizzazioni dall'alcool concentrato per purificarla dalle colesterine estranee.

Notevole per la vivacità delle colorazioni è la reazione Liebermann-Burchard.

Alcaloidi. — Gli alcaloidi, fatte poche eccezioni, si trovano sempre in picoole quantità nei funghi in genere e negli elafomiceti in specie; questa è la ragione per la quale io non ho potuto estrarre dall'*Elaphomyces hirtus* una quantità apprezzabile di alcaloidi.

Avendo infatti tentato da 100 gr. di gleba ricavare col metodo Stass-Otto gli alcaloidi in esso esistenti, ottenni, evaporando l' etere di estrazione, un residuo appena visibile ad odore fortemente viroso, che, trasformato in cloroplatinato, diede gr. 0,250 di sale cristallizzato in lamelline dorate.

Data però la piccola quantità di cloroplatinato ottenuta, non ho potuto analizzare il prodotto, nè ho creduto opportuno ricavare una maggior quantità di alcaloidi per ulteriori ricerche.

Mannite. — E' noto che fra gli alcooli ad alta valenza la mannite è quella maggiormente diffusa in tutti i funghi.

Bouillon, Lagrange, Vergnes. Parmentier, Payen, Lefort, Chatin la riscontrarono nei *tuber* eduli; Mattirolo la trovò in un numero grandissimo di tuberacee e Bourquelot la riscontrò nei funghi freschi del genere *Elaphomyces* nella àuantità che oscilla fra 11-12 °/₀.

Basta trattare il fungo con alcool e far evoporare il solvente perchè si osservi cristallizzare una sostanza bianca costituita da mannite·

Però questo costituente fu estratto dal peridio dell'*Elaphomyces hirtus* operando nel modo seguente: gr. 200 di sostanza triturata grossolanamente in un mortaio vennero trattati all' ebullizione per due volte con quattrocento p, di acqua, portando la massa sopra un pannolino allo scopo di eliminare colla pressione l'acqua in eccesso. Il liquido acquoso raffreddato, di colore leggermente giallo, venne filtrato ed evaporato a debole vapore a bagno-maria. Allorchè si raggiunsero circa 100 m³ di liquido si aggiunse uguale volume di alcool conc., il quale fece preciaitare le sostanze albuminoidi ed i carboidrati complessi presenti.

Si filtrò ed il filtrato venne nuovamente evaporato per scacciare l'alcool. Il residuo fu addizionato di acetato basico di piombo e filtrato nuovamente, eliminando col gas solfidrico l'eccesso del piombo adoperato nella defecazione. Il filtrato separato dal solfuro di piombo si evaporò a debole calore sino ad ottenere pochi centimetri cubi di liquido, che si lasciò concentrare ancora nel vuoto sovra l'acido solforico concentrato.

Cristallizzò la mannite in lunghi aghi incolori e lucenti, che fu ricristallizzata in seguito dall'alcool.

Questi aghi di sapore leggermente zuccherino fondono a 166°; scaldati fortemente si gonfiano e si scompongono, svolgendo odore di zucchero bruciato; posti in alcool all'80 % saturo di mannite purissima, non si sciolgono affatto.

La loro soluzione acquosa non riduce, nè il liquore cupro-potassico, nè il nitrato d'argento ammoniacale.

I caratteri fisici e chimici ci dicono trattarsi realmente di mannite.

La quantità ricavata da cento parti di peridio è di gr. 10,62.

Anche la gleba contiene quantità notevoli di mannite.

Carboidrati complessi. — Errera [1], trattando delle riserve idrocarbonate dei funghi, ha dimostrato come il glicogeno sia molto diffuso in questi vegetali, come materiale di riserva per sostituire l'amido. La sua presenza fu da Mattirolo [2] dimostrata specialmente nel tessuto giovane delle *Tuberacea* in genere, mentre va scomparendo allorquando si vanno formando le spore. Anzi su tale constatazione egli fondò il metodo da lui proposto per seguire gli stadi di sviluppo di questi funghi.

Le ricerche del glicogeno nei funghi si eseguisce in generale microscopicamente, osservando che i tessuti, che lo contengono, hanno la proprietà di colorarsi in rosso-bruno coll'acqua iodata, e perdono il colore quando vengono scaldati a 60-70°.

Microscopicamente il glicogeno si trova nei tessuti giovani e nella gleba avente le ife feltrate biancastre.

Ho potuto estrarre dalle ife fungine la *micoinulina,* che riscontrai anche abbondante nella gleba pervenuta a perfetta maturità.

Infatti, trattando con acqua a caldo le spore, filtrando e lasciando raffreddare, si deposita dopo poco tempo una sostanza bianca. leggera, che raccolta sopra un filtro e sciolta nuovamente in acqua a caldo si precipita totalmente aggiungendo alcool concentrato. Si ottiene così una massa bianca, amorfa, inodora, insipida, solubile 1 p. in 240 p. di acqua fredda ed in 5 p. di acqua bollente, insolubile in alcool etilico.

[1] C. R.. 1885, t. Cl, pagg. 253 e 391.
[2] « Malpighia Ann. », voi. VI (1892).

La soluzione è neutra, non riduce il liquido di Fehling, ma lo riduce dopo che ha subito una prolungata ebullizione con acido cloridrico diluito, ed allora esaminata al polarimetro presenta una soluzione, che devia a sinistra il piano della luce polarizzata.

Questa sostanza fu riconosciuta identica *micoinulina* riscontrata da Blitz (1) nell'*Elaphomycee granulatus* e devesi distinguere dal glicogeno perchè, mentre questo si colora in rosso-bruno colla tintura di iodo, all'incontro la micoinulina non viene per nulla colorata dallo iodo.

Il peridio lavato a più riprese con acqua bollente per liberarlo dalle sostanze solubili e bollito a lungo con soluzioni diluite di acido solforico allo scopo di liberarlo dalle sostanze facilmente saccarificabili, viene fatto bollire con soda caustica al 2 $^0/_0$. Ad ebullizione protratta si filtra, ed il filtrato si tratta con acido cloridrico diluito. Precipita una sostanza gelatinosa insolubile in acqua di colore rosso-bruno, che viene raccolta sopra un filtro e lavata; se si aggiunge al liquido filtrato un poco di acqua di Javelle, prima di addizionarvi l'acido cloridrico si formano allora dei fiocchi quasi incolori.

Steso il precipitato gelatinoso sopra un vetro, si ottengono pellicole flssibili resistenti, il cui colore varia dal bruno-scuro al giallo-pallido a seconda del grado di depurazione del precipitato.

Questa sostanza gelatinosa non contiene azoto, come dimostra la sua fusione col sodio metallico, che non ha dato la benchè minima traccia di cianuro di sodio, e quindi colla miscela ferroso-ferrico e coll'acido cloridrico non si ottone l'azzurro di Prussia.

Essa deve adunque riguardarsi come *paraiso-destrano,* separato dal Winterstein (2) dal *Polyporus betulinus.*

È insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti, solubile negli acidi concentrati e negli alcali, dalle soluzioni alcaline è precipitata cogli acidi diluiti: il ioduro di potassio iodurato la colora in rosso-bruno.

Fatta bollire con acido cloridrico concentrato, svolge piccole quantità di furfurolo. Idrolizzata collo stesso acido dà una soluzione, che riduce il reattivo di Fehling e che trattava con una soluzione di acetato di fenilidrdzina lascia separare ad 80-90^0 gradi degli aghi gialli raggruppati a ciuffo e visibili al microscopico, costituiti da

(1) « Trommsdorff Journ. », 1825, t. XI, pag. 3.
(2) « Bull. » 1872, t. V. pag. 1057.

fenilglucosazone fusibili a 208°. L'esame polarimetrieo dimostra che si tratta di glucosio destrogiro, ossia di destrosio.

Per azione pirogenica questa sostanza dà un distillato, che contiene, oltre il furfurolo e la formaldeide, anche un derivato fenolico che si colora in violetto col percloruro di terro. Detta sostanza col reattivo Millon dà colorazione rossa e coll'acqua di bromo un precipitato bianco.

La presenza di siffatto derivato fenolico tra i prodotti della distillazione pirogenica mi ha fatto pensare che nel prodotto esaminato esistesse qualche gruppo fenolico contenente l'ossidrile OH. Però non mi fu possibile ricavare dai prodotti di idrolizzazione alcun composto suscettibile di colorarsi col percloruro di ferro e che presentasse carattere fenolico. Perciò venni alla conclusione che l'azione del calore sulla sostanza da me studiata aveva sinteticamente generato il derivato fenolico, che si trovo perciò fra i prodotti della distillazione.

Fungina. — Sotto questo nome il Braconot designava la cellulosa dei funghi, la quale, a differenza di quella contenuta nelle piante, contiene una piccola quantità di azoto.

L'azoto che si trova nella fungina ricavata dalle varie qualità di funghi è però variabile, e ciò in relazione coi metodi di estrazione della cellulosa, poichè è malagevole misurare l'attacco progressivo dei vari reattivi sulle numerose e complesse sostanze contenute nei vegetali.

Winterstein (1) avrebbe riscontrato nella cellulosa dei funghi estratta col metodo ordinario del *Boletus Edulis,* dal *Poliporus officinalis,* dallo *Psalliot Campestris* una quantità di azoto che dal 2,60 % va sino al 4 %. Non è ancora bene accertato se si tratti di un miscuglio di cellulosa con una sostanza azotata incrostante, oppure se si tratti di un composto speciale complesso simile alla cellulosa e contenente nella sua molecola l'azoto.

Anche il Tanret (2) avrebbe separato dai funghi una cellulosa azotata, che egli ritenne come una combinazione di chitina con unidrato di carbonio della composizione $(C^6H^{10}O^5)^6$, che egli chiama *fungoso.*

Io ho separato dall'*E. hirtus* la cellulusa col metodo nuovo di Hoppeseyler ed ho ottenuta una sostanza polverulenta, stabile, sia

(1) « Ber. des doutsch. botan. Gesellschaft », t. II, pag. 441 e « Ch. C. », 1893, t. pag. 756.
(1) « Bull. ». t. XVII, pag. 921.

all'azione degli acidi diluiti come a quella degli alcali diluiti, di colore avana, solubile appena in traccie nella soluzione ammoniacale di ossido di rame. Bollita con acido solforico al 30 $^0|_0$, produce glucosio, che riduce il liquore del Fehling; dopo averla essiccata a 100^0 vi ho determinato l'azoto col metodo di Kieldahl:

Gr. 0,3216 di sostanza diedero gr. 0,00735 di azoto;

	trovato
Azoto $^0|_0$	2,28.

Sostanza coloranti. — Nei tentativi che ho eseguito allo scopo di identificare la ricchezza in grasso delle spore ho accennato, che l'ammoniaca diluita esportava delle spore medesime nella quantità del 4,28 $^0|_0$ una sostanza colorata in bruno-seppia, che pare sia quella che rende colorate intensamente in nero le spore dell'*E. hirtus.*

Questo pigmento bruno è in tutto analogo a quello estratto dal Coxe dal *Coprinus Ovatns.*

Abbandonati all'aria, questi funghi cadono in deliquescenza dando un liquido nero, onde ad essi venne dato il nome di *funghi calamai.* Si comprende dalle esperienze del Coxe che questo liquido bruno è formato da un pigmento complesso, reso solubile dallo sostanze basiche provenienti dalla alterazione dei funghi. Queste soluzioni hanno carattere colloidale, come ho potuto sperimentare direttamente sul liquido bruno ricavato dai funghi *Coprinus* e favoritomi gentilmente dal Prof. Mattirolo; essi infatti precipitano coll'acido cloridrico diluito e dànno parimenti fiocchi bruni per aggiunta di elettroliti (succinati di ammonio, ossalato di ammonio, nitrato di argento, cloruro di bario, ecc.). Secondo afferma il Coxe, questi liquidi possono dare un inchiostro bruno-seppia, resistente ai raggi diretti del sole, all'azione del cloro, dell'acido cloridrico e del gas ammoniacale e possono parimenti servire pel disegno e per l'acquerello.

Nel caso dell' *E. hirtus* trovandosi le spore allo stato secco e quindi in buone condizioni di conservazione, non cadono in putrefazione, onde il colore difficilmente viene asportato, anche quando si trattano queste all'ebullizione con acqua.

Detta colorazione ha anche grande resistenza agli acidi diluiti (cloridrico e solforico), persino con acido solforico al 60 $^0/_0$ ed a caldo non viene alterata, come ho detto quando ho studiato la quantità di estratto etereo suscettibile di essere ricavato dalle spore.

Il pigmento nero viene invece estratto con una soluzione diluitissima di ammoniaca. Questa soluzione trattata con acido cloridrico, diede un precipitato amorfo bruno, insolubile in acqua, che venne raccolto e lavato accuratamente allo scopo di asportare l'acido cloridrico ed ogni traccia di ammoniaca.

La sostanza essicata fra carta, poi sovra l'acido solforico concentrato, si presenta sotto forma di polvere granulata lucente, che ricorda all'aspetto la polvere da cannone.

Per azione pirogenica dà un distillato liquido che presenta odore viroso, alcaloideo e rammenta le basi organiche. Questo liquido dà reazione alcalina alla carta di tornasole e dà peecipitati abbondanti coi reattivi degli alcaloidi. Così si comporta coll'acido cloroplatinico, col reattivo di Bouchardat, con quello di Marmé, ecc. Onde si deve concludere che nel pigmento nero, di cui si tratta, si trova dell'azoto.

I vapori che si svilluppano da questa sostanza quando è riscaldata da sola od anche con l'aggiunta di una piccola quantità di potassa, produce vapori che colorano intensamente in rosso una scheggia di abete bagnata coll'acido cloridrico.

Questa reazione ci dice che fra i prodotti della distillazione pirogenica del pigmento nero dell' *E. hirtus* esistono anche composti pirrolici.

Benchè io non abbia potuto studiare la composizione chimica strutturale di questo colorante vegetale, data la piccola quantità di sostanza che avevo a disposizione, tuttavia volli determinare la quantità di azoto in essa contenuta, dopo averla essiccata a 100°-110°:

Gr. 0,2520 di sostanza diedero gr. 0,0126 di azoto;

	trovato
Azoto %	5,00.

Questa sostanza azotata sciolta in acqua per addizione di ammoniaca così reagisce coi seguenti reattivi:

1° con acetato di piombo fiocchi bruni, il liquido sovrastante è perfettamente incoloro;

2° col nitrato d'argento fiocchi bruni e liquido incoloro;

3° con alcool nessun cambiamento;

4° col cloruro mercurico fiocchi bruni, che si depongono lentamente;

5° col tannino non precipita;

6° col cloruro stannoso precipitato bruno, non si ha decolorazione neppure a caldo.

Queste reazioni dimostrano l'analogia esistente fra il pigmento bruno ricavato dall' *E. hirtus* ed il liquido bruno ricavato dalla deliquescenza del *Coprinus*.

A quest'ultimo sono mescolate piccole quantità di impurezza provenienti dalla decomposizione dei funghi.

La sostanza azotata dell'*E. hirtus* sciolta in poca ammoniaca dà un liquido bruno, che eguaglia molte tinte seppia artificiali del catrame e può servire sia come inchiostro, sia come colore per acquerello.

Lo studio del pigmento nero estratto dai funghi assurge ad una certa importanza in questo frangente in cui Angeli (¹) ha dimostrato la stretta analogia esistente fra il *nero pirrolo* ottenuto per azione dell'acqua ossigenata sul pirrolo in soluzione acetica e le melanine che si riscontrano nell'organismo umano.

Il *nero pirrolo* di Angeli ha proprietà colloidali, e solubile negli alcali ed insolubile negli acidi, onde si avvicina per le sue proprietà di solubilità al nero dei funghi. Ne differisce nella composizione chimica, perchè mentre il nero pirrolo contiene 15,5 % di azoto, il prodotto derivato dall' *E. hirtus*, con tutta probabilità più complesso, contiene solo il 5 % di azoto.

Mi rincresce che l'esigua quantità di sostanza mi abbia impedito di estendere maggiormente queste interessanti ricerche; per ogni modo mi ritengo per ora soddisfatto di richiamare l'attenzione degli studiosi sopra questi pigmenti neri dei funghi, i quali presentano molta analogia coi pigmenti bruni che si trovano nell'organismo animale.

I funghi hanno composti chimici analoghi a quelli degli animali; basterebbe menzionare, oltre ai pigmenti bruni sovraccennati, l'urea, il glicogeno, la cellulosa azotata, che può ravvicinarsi alla chitina di molti rettili, ecc. ecc.

I micomiceti per questa ragione si possono considerare come organismi di transizione fra il regno vegetale ed il regno animale.

Le sostanze albuminoidi propriamente dette contenute in questi tartufi cervini sono in piccola quantità; ancora poco si conosce intorno ai proteidi dei funghi, nè mi fu possibile approfondire questo

(¹) « Gazzetta chimica », t. XLVI (1916), pagg. 279-283.

argomento per ciò cee riguarda l' *E. hirtus*, non avendo avuto a mia disposizione degli esemplari freschi.

Dalle ricerche eseguite sopra l' *Elaphomyces hirtus* si può osservare che là composizione chimica di questi tartufi cervini è uguale a quella che presentano i funghi in generale e come questi sono per lo più poveri in alcaloidi vegetali, così parimenti non mi fu possibile ricavare dall' *E. hirtus* quantità apprezzabili di basi organiche.

Nella medicina popolare gli elafomiceti godono di una certa reputazione quali emostatici, poichè si dice che la loro polvere, deposta in straterelli sottili sulle ferite, abbia la proprietà di far cessare la fuoriscita del sangue. L'analisi chimica non darebbe ragione di questa credenza popolare, poichè negli elafomiceti mancano delle sostanze caratteristiche della segale cornuta, che rendono tanto prezioso questo medicamento.

Le sostanze da me ricavate dall' *Elaphomyces hirtus* e studiate alquanto intimamente, si possono cosi riassumere:

1° una *micosterina* $C^{30}H^{54}O^{3}$ in aghi setacei bianchi, fusibili a 265°;

2° traccie di alcaloidi inqualificati;

3° *mannite*, p. f. 166°;

4° *micoinulina*, che non si colora collo iodo e non riduce il reattivo di Fehling;

5° il *paraiso-destrano*, estraibile cogli alcali diluiti, che si colora in rosso-bruno collo iodo;

6° la *fungina* col 2,28 % di àzoto;

7° nelle spore un pigmento bruno che contiene il 5 % di azoto.

La composizione chimica dell' *Elaphomyces hirtus* dimostra l'analogia che passa fra questo fungo e l' *Rlaphomyces granulatus* studiato dà Blitz.

E' mio dovere rivolgere un vivissimo ringraziamento àl Professore Oreste Mattirolo, che volle gentilmente mettere a mia disposizione numerosi esemplari di *Elaphomyces hirtus*, che furono oggetto delle mie ricerche.

Torino — Laboratorio chimico municipale.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Di un errore non lieve sulla solubilità del carbonato di calcio nell'acqua bollente.

Nota di ALFREDO CAVAZZI.

In seguito agli esperimenti di Hofmann, Weltzien, Fresenius e Pollacci si dà come fatto certo che il carbonato di calcio nell'acqua a 100°, specialmente dopo lunga ebollizione, è molto più solubile che a freddo, ossia a temperatura ordinaria. La qual cosa a me è parsa sempre poco verosimile per la seguente semplicissima riflessione.

Se, com'è molto probabile, per non dire certo, la condizione precipua di solubilità dei sali nell'acqua, compresi quelli che si separano dalle loro soluzioni allo stato anidro, è un certo legame chimico fra il sale e il solvente, non sarebbe spiegabile la maggior solubilità del carbonato di calcio nell'acqua bollente, cioè ad una temperatura alla quale i suoi idrati, instabilissimi, non possono formarsi nè mantenersi. Anzi il concetto di questo legame chimico non sarebbe sostenibile, allorquando fosse dimostrato con esperimenti sicuri che il carbonato di calcio è più solubile nell'acqua a 100° che a freddo.

Valeva quindi il pregio di ricercare se per avventura i chimici che hanno determinata la solubilità del carbonato di calcio nell'acqua bollente fossero stati tratti in errore.

Da uno specchio comparso nel Trattato di Chimica Minerale del Moissan, voi. 3, pag. 580 (1904), ho preso i due dati seguenti:

1	parte	in peso di	$CaCO_3$	si scioglie a	100° in	9000	di acqua	(Fresenius)
1	»	»	»	»	»	7000	»	(Pollacci)

i quali corrispondono approssimativamente ai seguenti:

1	litro	di acqua	a 100°	scioglie	g. 0,111	di $CaCO_3$	(Fresenius)
1	»	»	»	»	g. 0,143	»	(Pollacci)
1	»	»	»	»	g. 0,034	»	(Hofmann)
1	»	»	»	»	g. 0.036	»	(Weltzien)

I due ultimi dati si trovano nel Trattato di Analisi chimica quantitativa del Fresenius (6ª Edizione francese 1891, pag. 129).

Nel quale specchio colpisce subito il rilevare che da un minimo di g. 0,034 (Hofmann) o di g. 0,036 (Weltzien) di carbonato sciolto in 1 litro di acqua bollente, si passa nientemeno che a g. 0,111 (Fresenius) e a g. 0,143 (Pollacci).

Di fronte a tali discordanze e alla indiscutibile valentia dei soprannominati sperimentatori bisognava pur pensare che esse derivassero da una causa probabilmente comune di errore, la quale fu appunto di credere, secondo la generale opinione, che il carbonato di calcio fosse inalterabile nell'acqua a 100°, e conseguentemente di considerare come carbonato tutta la calce che passa in soluzione, quando si tiene a lungo la polvere di questo sale sospesa in acqua bollente.

Spetta al Le Chatelier il merito di aver dimostrato nel 1886 che a 100°, in presenza dell'acqua, il carbonato di calcio patisce una lentissima dissociazione, ed egli potè raccogliere una piccolissima quantità di anidride carbonica facendo bollire nell'acqua della polvere di spato calcare. Evidentemente nell'acqua restava sciolta la quantità di calce corrispondente a quella del sale dissociato.

L'importanza del fatto scoperto dal Le Chatelier, a di vero, non abbastanza conosciuto ed apprezzato, mi ha invogliato a confermarlo, non operando sullo spato calcare che talvolta contiene minime quantità di carbonato di magnesio, molto più facilmente dissociabile nell'acqua bollente del carbonato di calcio, ma sottoponendo ad esperimento del sale precipitato in tali condizioni da ottenerlo del tutto privo di carbonato di magnesio, di cloruro di ammonio e d'ogni altra impurezza.

L'apparecchio di cui mi sono servito consisteva di un matraccio conico capace di 1000 cmc. circa, a cui era applicato un tappo di gomma ad un solo foro portante un tubo di vetro piegato a squadra, il quale mediante tubo di gomma poteva essere congiunto ad un altro tubo di vetro, piegato pure a squadra, il cui ramo discendente aveva una lunghezza di 50 cm. circa, e questo era fermato con tappo ad una delle due bocche di una piccola boccia di Woulf in modo che la sua estremità inferiore giungesse ad una distanza dal fondo del recipiente di 1 cm. circa. All'altra bocca della boccia era adattato un tappo portante un tubo di vetro a squadra, il quale comunicava a sua volta con un tubo ad U contenente un poco di soluzione con-

centrata di soda caustica a fine di trattenere l'anidride carbonica dell'aria che casualmente potesse entrare nella boccia.

Prima di cominciare l'esperimento facevo passare a lungo nella boccia di Woulf, fornita dei predetti tubi, una corrente di aria priva di CO_2, poi introducevo in essa 50 cmc. di acqua di calce precedentemente preparata facendo bollire moderatamente entro matraccino per alcuni minuti dell'acqua di calce satura a temperatura ordinaria, poi filtrata ancor bollente e lasciata raffreddare in recipiente di acconcia capacità e ben chiuso.

Dopo di che introducevo nel matraccio 1000 cmc. circa di acqua distillata che facevo bollire 10 minuti per scacciare dal liquido ogni traccia di CO_2, poi, sospendendo per un momento l'ebollizione, facevo cadere nel matraccio parecchi grammi di carbonato precipitato purissimo, e applicavo al recipiente il tappo di gomma col suo tubo a squadra. Allora portavo di nuovo il liquido ad ebollizione e dopo 2 o 3 minuti mettevo il tubetto a squadra in comunicazione coll'aitro più lungo applicato alla boccia, la parte inferiore del quale affondava un poco nell'acqua di calce introdotta in questo recipiente.

Dopo 10 minuti circa che il vapor d'acqua gorgogliava condensandosi nell'acqua di calce, questa intorbidiva sempre manifestamente, e l'intorbidamento andava poi molto lentamente aumentando.

Siccome la durata dell'esperimento è breve, così non è necessario tenere la boccia di Woulf immersa nell'acqua fredda, tanto più che il riscaldamento prodotto dalla condensazione del vapor d'acqua nell'acqua di calce esistente nella boccia aveva per effetto utile di favorire, insieme alla presenza di calce libera, la precipitazione del nascente carbonato calcico.

Ho anche voluto rendere l'esperimento più rigoroso, sostituendo al matraccio conico di vetro un recipiente di latta press'a poco della stessa forma e capacità, ma il risultato finale, come avevo facilmente preveduto, fu il medesimo.

Due poi sono le ragioni per cui nella boccia di Woulf introdussi acqua di calce bollita e filtrata ancor bollente. La prima è che in virtù del riscaldamento prodotto dalla condensazione del vapor d'acqua, l'acqua di calce saturata a bassa temperatura sarebbe diventata torbida per semplice separazione di calce libera, essendo questa molto più solubile a freddo che a 100°: la seconda è che l'acqua di calce,

mal conservata nei recipienti o che per un motivo qualsiasi ha assorbito anidride carbonica a temperatura ordinaria, ossia a bassa temperatura, può tenere in soluzione quantità ragguardevoli di carbonato.

In tale proposito credo non inutile un cenno dei seguenti esperimenti.

Se a 100 cmc. di acqua di calce, satura a temperatura ordinaria e limpidissima, si aggiungono 2 cmc. di soluzione pure satura alla pressione atmosferica di anidride carbonica, si ha un intorbidamento lattiginoso che scompare subito per lieve agitazione. Dopo mezz'ora circa a 10° (temperatura del laboratorio) la soluzione comincia a farsi leggermente torbida e inclinando più tardi il recipiente, per scoprirne il fondo e poterlo guardare per trasparenza, si vedono nel deposito minutissimi cristallini di carbonato. Il leggero intorbidamento, che avviene dopo soli 30 minuti, si spiega considerando che i 2 cmc. della soluzione satura di acido carbonico corrispondono approssimativamente a g. 0,008 di carbonato di calcio in 100 cmc. di soluzione e quindi a g. 0,08 in 1 litro, cioè ad una quantità di carbonato molto superiore a quella della sua solubilità normale a bassa temperatura. Si rifletta che nella mescolanza delle due soluzioni la calce trovavasi in quantità molto superiore a quella che sarebbe stata sufficiente per formare carbonato neutro coll'acido carbonico in essa introdotto, e in ragione appunto di questa prevalenza è manifesto e certo che il carbonato si forma al momento stesso in cui le due soluzioni vengono a contatto, e se il primo intorbidamento lattiginoso scompare subito. è del pari evidente che esso non può essere prodotto da carbonato anidro, che si scioglie sempre nell' acqua con estrema lentezza, ma da carbonato idrato gelatinoso alquanto solubile e instabile, com'è e si conserva per un certo tempo gelatinoso il carbonato che si ottiene mescolando a bassa temperatura una soluzione di solfato o di cloruro di calcio con altra di carbonato sodico.

L'impiego, che feci in questo esperimento di acqua di calce satura a bassa temperatura, toglieva la possibilità e il vantaggio di utili confronti degli intorbidamenti alla temperatura dell'ebollizione, in quanto che, in causa della minore solubilità della calce a 100°, l'intorbidamento sarebbe stato prodotto non solo da separazione di carbonato neutro, ma da quella ancora di calce libera.

In un successivo esperimento, operando alla temperatura del laboratorio (10°), sciolsi in 250 cmc. di acqua distillata, priva di acido carbonico, g. 0,086 di polvere finissima di selenite pura $CaSO_4 . 2 H_2O$; e in altri 250 cmc., g. 0,053 di carbonato sodico anidro: quantità dei due sali che occorrono a generare g. 0,05 di carbonato di calcio. Mescolando insieme le due soluzioni non ebbi intorbidamento, nè deposito di cristallini nel fondo del recipiente anche dopo 2 ore (a 10°). Passate invece 24 ore, e travasando il liquido in altro recipiente, vidi su tutte le pareti del primo numerosi cristallini trasparenti di carbonato di calcio.

Se si ripete questo esperimento (a 10°) con soluzioni ridotte a metà di volume, ossia a 125 cmc. per ciascuna, mantenendo invariate le quantità di selenite e di carbonato sodico, la loro mescolanza a 10° intorbida dopo pochi minuti.

I precedenti esperimenti basterebbero a dimostrare che il carbonato di calcio, nascente nell'acqua a bassa temperatura in virtù di un'azione chimica, produce soluzioni soprassature, ma ho riserbato per ultima la prova più decisiva e convincente, operando in modo che nel mescolare due soluzioni fosse certa la formazione immediata di carbonato di calcio e che nella mescolanza non si formassero altri corpi all'infuori di questo sale, o dirò più chiaramente, in modo che nella soluzione finale non restasse eccesso di calce o eccesso di acido carbonico, nè altri corpi.

A questo fine feci bollire per alcuni minuti acqua di calce satura per ottenerla ad un tempo meno concentrata e priva di carbonato: filtrai il liquido torbido ancor bollente e raccolsi la soluzione filtrata limpidissima entro bottiglia fornita di buon tappo.

A 100 cmc. di questa soluzione, misurata a 10°, aggiunsi due gocce di acido solforico, e poscia la feci svaporare a bagno maria sino a secchezza entro piccola capsula di platino, e questa fu portata a poco a poco al calor rosso all'intento di scacciare dal residuo l'eccesso di acido solforico, di distruggere ogni traccia di sostanze organiche e di disidratare interamente il solfato di calcio. L'aumento di peso della capsula, dovuto al solfato anidro, mi fece conoscere con esattezza la quantità di ossido di calcio esistente in 100 cmc. della soluzione primitiva.

D'altra parte preparai una soluzione di acido carbonico e deter-

minai la quantità di anidride contenuta in 100 cmc. precipitandola in forma di carbonato neutro mediante una soluzione fortemente ammoniacale ben preparata di cloruro di calcio, operando come si conviene.

Con queste ricerche potei stabilire che g. 0,056 di ossido di calcio erano contenuti in cmc. 92,7 della sua soluzione, e g. 0,044 di anidride in cmc. 28,6 di quella di acido carbonico: quantità di ossido e di anidride esattamente occorrenti a formare g. 0,1 di $CaCO_3$.

A cmc. 92,7 della soluzione di calce aggiunsi acqua distillata fredda (10°), ma bollita di recente, sino a portarne il volume a cmc. 500, e altrettanto feci coi cmc. 28,6 della soluzione di acido carbonico. Poscia versai le due soluzioni entro un unico matraccio di capacità un po' superiore ad 1 litro, che chiusi con tappo di gomma. La soluzione cosi ottenuta rimase sempre limpida, ma, dopo non meno di 4 ore di riposo, inclinando il recipiente e guardando il fondo cosi scoperto per trasparenza, vidi su questo pochi e tenuissimi cristallini di carbonato di calcio. Dopo 24 ore di riposo (a 10°) i cristallini comparvero numerosi su tutte le pareti del matraccio e prevalentemente sul fondo. Allora filtrai e raccolsi entro largo tubo d'assaggio 50 cmc. della soluzione, a cui aggiunsi 2 cmc. di ammoniaca concentrata e g. 0,005 di carbonato sodico in polvere. Scaldando il tubo ebbi un forte intorbidamento, anche prima che la soluzione giungesse alla ebollizione. Operando nello stesso modo su 50 cmc. di una soluzione che conteneva in 1 litro g. 0,02 di $CaCO_3$, questa divenne torbida soltanto alla temperatura della ebollizione, ma molto lievemente in confronto della prima. E' quindi provato che il carbonato di calce che nasce in una soluzione acquosa per azione chimica a bassa temperatura può formare, come il solfato di calcio, soluzioni soprassature, la stabilità delle quali dipende al solito dalla concetrazione della soluzione e dalla temperatura.

Dopo questa non breve digressione torno in argomento, facendo riflettere che il fatto scoperto dal Le Chatelier porta senz'altro a concludere che *non è possibile ottenere una soluzione pura di carbonato di calcio tenendo sospeso a lungo la polvere di questo sale nell'acqua bollente, perchè la soluzione contiene sempre più o meno di calce libera,* soprattutto secondo la durata dell'ebollizione e la concentrazione della soluzione.

Ecco l'origine e la causa dell'errore in cui sono caduti l'Hofmann, il Fresenius, il Weltzien e il Pollacci, e delle discordanze nei loro dati sperimentali.

Credo che, ad eccezione del lavoro del Pollacci, tutti gli altri siano anteriori alle ricerche del Le Chatelier. Il nostro chimico italiano certamente le ignorava, e questa mia credenza è un'attenuante da cui era ed è tuttora difficile salvarsi in tanta febbre, vastità e varietà di pubblicazioni.

Accertata la dissociazione del carbonato nell'acqua bollente e considerando che la calce libera è base energica, alquanto solubile nell'acqua e molto avida di anidride carbonica, era facile prevedere che la sua dissociazione avesse un limite. Facendo uso dell'apparecchio precedentemente descritto, ho potuto stabilire, non dico esattamente, ma con sufficiente approssimazione, che la dissociazione del carbonato è impedita, ossia che l'acqua di calce introdotta nella boccia di Woulf non intorbida, quando ad 1 litro di liquido del matraccio si aggiungono 15 cmc. di acqua di calce satura a temperatura ordinaria, i quali contengono all'incirca g. 0,019 di CaO.

Con altrettanta facilità si poteva pur prevedere che a questo limite di dissociazione non fosse soggetto il carbonato di magnesio, perchè l'idrato corrispondente è base debole quasi insolubile nell'acqua e che con molta difficoltà si combina coll'anidride carbonica. Facendo bollire per 5 ore entro matraccio, comunicante con apparecchio a ricadere, 500 cmc. di acqua che teneva in sospensione g. 0,5 di carbonato o idrocarbonato di magnesio precipitato, ho trovato che la sostanza rimasta indisciolta e raccolta sul filtro non dava a contatto dell'acido cloridrico il minimo segno di effervescenza.

Ora viene in acconcio di considerare che il fatto scoperto dai Le Chatelier è sufficiente per affermare l'impossibilità di ottenere coll'acqua bollente una soluzione di solo carbonato di calcio, ma non basta a stabilire se nelle soluzioni, che si ottengono dopo prolungata ebollizione, prevale la calce libera o il carbonato.

Per giungere a questa dimostrazione ho eseguiti molti esperimenti, la descrizione dei quali riuscirebbe troppo lunga e senza reale vantaggio. Mi terrò quindi pago di far conoscere il più semplice e bastevole a poterne trarre conclusioni sicure.

In un matraccio conico avente la capacità di 3 litri introdussi

2500 cmc. di acqua distillata e non pochi grammi di carbonato di calcio puro ottenuto per precipitazione. Chiuso il matraccio con tappo portante un tubo di vetro piuttosto lungo che terminava superiormente in punta non troppo esile, portai e mantenni il liquido per 3 ore ore in viva e continua ebollizione, durante le quali 1 litro circa di acqua s'era dispersa in forma di vapore e 1500 cmc. erano rimasti nel matraccio.

Sospesa l'ebollizione, versai subito tutto il liquido torbido, ancor bollente, entro un grande filtro e della soluzione filtrata limpidissima ne ricevetti poco più di 500 cmc. in matraccino tarato da $^1/_2$ litro, e la rimanente in altro matraccio da 1 litro.

Non poteva sfuggire alla mia osservazione che nonostante il raffreddamento la soluzione filtrata, ben difesa dall'aria, si conservava *perfettamente limpida* e non dava deposito al fondo dei recipienti anche dopo 24 ore di riposo.

Ora, dai 500 cmc. di soluzione misurati a 15° e svaporati in sottile capsula di platino, dopo aver fatto passare in quella una corrente di anidride carbonica, ho ricavato g. 0,0348 di $CaCO_3$, e quindi da 1 litro g. 0,0696, ossia più del triplo di carbonato che si scioglie in 1 litro di acqua priva di CO_2 a 15° dopo agitazione di parecchi giorni. Ne viene di conseguenza che se tutta la sostanza che passò in soluzione in questo sperimento fosse stato carbonato di calce, la soluzione bollente, in seguito a raffreddamento e a riposo, avrebbe dato intorbidamento e deposito.

Della soluzione rimanente (1000 cmc. circa) ne ho messo 200 cmc. in ciascuno di due matracci conici forniti di tappo, che distinguerò colle lettere *A* e *B*.

Alla soluzione del matraccio *A* aggiunsi 10 cmc. di ammoniaca concentrata preparata di recente e del tutto priva di carbonato, e portandola poscia e mantenendola per due o tre minuti a lenta ebollizione, essa rimase *limpida*, laddove operando nello stesso modo sopra 200 cmc. di una soluzione che conteneva in 1 litro g. 0,02 di carbonato di calcio ebbi intorbidamento naturalmente non forte, ma *ben manifesto*.

Per dimostrare meglio la sensibilità di questi intorbidamenti introdussi in matraccio da 1 litro, per levigazione accurata, g. 0,01 di carbonato di calcio finissimo; aggiunsi acqua distillata sino a

portare il volume del liquido a 950 cmc., poi 50 cmc. di acqua che era stata saturata a freddo di anidride carbonica, e agitai spesso il recipiente ben chiuso a bassa temperatura per due giorni durante le ore di lavoro. L'aggiunta dei 50 cmc. di soluzione di acido carbonico fu fatta non solo per accelerare lo scioglimento del carbonato, ma per assicurare altresì la perfetta limpidezza della soluzione.

Di questa ne introdussi 200 cmc. in matraccio conico da 500 cmc., l'allungai con altri 200 cmc. di acqua distillata, poi aggiunsi 20 cmc. di ammonica concentrata e scaldai sino ad ebollizione. La soluzione, che conteneva g. 0,002 di carbonato, intorbidì *assaï leggermente*, ma abbastanza sensibilmente a giudizio pure di persone competenti e non compiacenti che chiamai in aiuto per non essere ingannato dai miei occhi un po' influenzati da idee preconcette.

Potei invece con tutta coscienza e sicurezza far a meno di giudici, ripetendo lo stesso esperimento con 400 cmc. della medesima soluzione, non allungata con acqua e che contenevano perciò g. 0,004 di $CaCO_3$: l'intorbidamento fu ben manifesto, e dopo parecchie ore di riposo vidi distintamente nel fondo del recipiente un tenue velo di carbonato che non fu invece abbastanza appariscente nella prova precedente, ossia nella soluzione allungata con ugual volume di acqua. Il tenue velo di carbonato riesce ancor più distinto quando con sottile bacchettino di vetro si tracciano sul fondo del recipiente alcuni minutissimi solchi o linee la cui perfetta trasparenza fa risaltare subito il deposito circostante.

Si può quindi essere sicuri che una soluzione di solo carbonato di calcio è priva di questo sale o ne contiene meno di g. 0,01 per per litro, se, eseguendo su di essa la prova precedente, rimane limpida.

A favorire gl'intorbidamenti per carbonato di calcio, in soluzioni prive di calce libera, oltre l'eccesso di ammoniaca, è giovevole la presenza di piccole quantità di carbonato di ammonio o di carbonato sodico, come per scoprirli senza incertezza è necessario operare su grande volume di soluzione.

Ai 200 cmc. della soluzione del secondo matraccio *B*, identica a quella che fu introdotta nel recipiente *A*, aggiunsi parimenti 10 cmc. di ammoniaca concentrata, più alcune goccie di soluzione di carbonato ammonico. In questo caso la soluzione intorbidiva lentamente anche a freddo, e all'ebollizione diede intorbidamento rapido e *forte*.

Dal primo esperimento venne in chiaro che, dopo 3 ore di ebollizione di 2500 cmc. di acqua in presenza di carbonato di calcio e con perdita di 1 litro circa di liquido per evaporazione, *la soluzione rimanente, filtrata ancor bollente, conteneva in 1 litro molto meno di g. 0,02 ed anche meno di g. 0,01 di carbonato di calcio.*

Il forte intorbidamento che ebbi nel secondo esperimento fatto sulla soluzione del recipiente *B* dimostrò con tutta certezza che *la sostanza che passa in soluzione, tenendo sospeso a lungo il carbonato di calcio nell'acqua bollente, è unicamente o quasi interamente calce libera:* la quale alla temperatura dell'ebollizione rimaneva disciolta in presenza di sola ammoniaca, laddove si separava in forma di carbonato in presenza di ammoniaca e di carbonato ammonico.

Questa seconda conclusione è ad un tempo naturale conseguenza e conferma validissima della dissociazione del carbonato osservata dal Le Chatelier.

Tralascio di riferire molti altri esperimenti, nei quali ho variato il modo (bagno-maria) e la durata del riscaldamento, non che accresciuta o impedita la concentrazione della soluzione, in quanto che l'esame chimico della soluzione finale ha condotto sempre e con sicurezza alle conclusioni sopra enunciate: conclusioni derivate da esperimenti che dànno ragione dell'errore in cui caddero i valentissimi chimici che si occuparono della solubilità del carbonato di calce nell'acqua bollente e spiegano inoltre le enormi discordanze dei loro dati sperimentali, perchè tutti non operarono certamente nelle medesime condizioni.

Ed in vero, si supponga di far bollire entro matraccio 3 litri di acqua con quantità forte di carbonato calcico e di mantenere, con debite aggiunte di acqua bollente, il volume del liquido costante sino al limite in cui la dissociazione del sale si arresta. Secondo le mie ricerche questo limite è approssimativamente raggiunto quando 1 litro di acqua contiene g. 0,02 circa di calce libera CaO. Allora se si facesse svaporare la soluzione sino a ridurre il suo volume ad un terzo, il litro che resterebbe della soluzione finale conterrebbe g. 0,06 di CaO corrispondente a g. 0,107 di $CaCO_3$: numero che si avvicina al dato del Fresenius sulla supposta solubilità di questo sale a 100°. Ma è pur manifesto che aumentando molto la quantità dell'acqua, la durata del riscaldamento e la concentrazione della soluzione si potreb-

bero avere dei dati anche più elevati di quello trovato dal Pollacci, cioè di g. 0,143 di $CaCO_3$ per litro.

Però, se in causa della sua dissociazione non è possibile determinare la solubilità del solo carbonato di calcio nell'acqua bollente, ho pensato che si sarebbe potuto deteminarne il limite in modo non rigoroso, ma abbastanza convincente, aggiungendo all'acqua una piccola quantità di un corpo atto ad impedire la dissociazione del carbonato a 100° senza alterare ad un tempo sensibilmente, sia per sua natura che per la sua piccola massa, la solubilità del sale.

La sostanza acconcia a questo fine è appunto il carbonato di sodio.

Se entro matraccio si fa bollire per 30 minuti 1 grammo di carbonato di calcio precipitato con 200 cmc. di acqua, a cui siasi aggiunto g. 0,01 di carbonato sodico anidro, mantenendo il volume del liquido costante con piccole e frequenti aggiunte di acqua bollente e poi si filtra, la soluzione che si ottiene a 100° non intorbida affatto per aggiunta di alcune gocce di soluzione di ossalato di ammonio.

Così raccogliendo sopra un unico filtro del carbonato di calcio precipitato di recente e lavandolo successivamente prima con acqua fredda, poi con acqua bollente e infine con acqua bollente contenente in 1 litro g. 0,05 di carbonato sodico anidro; ricevendo separatamente entro tre matracci 200 cmc. di ognuna delle soluzioni filtrate, aggiungeudo a ciascuna di esse alcune gocce di soluzione di ossalato ammonico e portandole tutte all'ebollizione, accade che nel primo caso si ha, com'è noto, un lieve intorbidamento; nel secondo l'intorbidamento è un po' maggiore quantunque il liquido bollente, attraversando lo stesso strato di carbonato, passi più rapidamente dell'acqua fredda; nel terzo caso la soluzione rimane limpida. Ma nel primo caso l'intorbidamento è dovuto alla presenza di piccole quantità di carbonato disciolto; nel secondo, almeno prevalentemente, alla dissociazione di questo sale, la quale nel terzo caso è impedita dalla presenza del carbonato sodico, talchè la soluzione resta iimpida in ragione della completa o quasi completa insolubilità del carbonato a 100°, come dirò meglio appresso.

Dopo queste prove preliminari ho eseguito il seguente esperimento.

In un matraccio conico da 2500 cmc. introdussi 2000 cmc. di

acqua distillata, parecchi grammi di carbonato di calcio precipitato purissimo e g. 0,1 di carbonato sodico anidro, ossia g. 0,05 per litro di acqua. Poscia feci bollire sostituendo di frequente con acqua bollente il liquido che passava in vapore a fine di mantenere il suo volume press'a poco costante. Dopo 2 ore e 30′ di ebollizione filtrai e raccolsi 1 litro della soluzione limpida ed ancora bollente entro matraccio tarato, in cui fu poi misurata a 15°. Questa soluzione acidificata con poche gocce di acido cloridrico, fu svaporata a bagnomaria sino a secchezza entro grande capsula di platino. Il piccolo residuo fu sciolto in pochi centrimetri cubici di acqua e alla soluzione, versata in bicchierino da precipitato insieme all'acqua di lavaggio e quasi bollente, aggiunsi alcune gocce di soluzione di ossalato di ammonio. Dall'ossalato di calcio precipitato ricavai g. 0.0046 di carbonato di calcio, ossia poco più di un quinto del carbonato che forma soluzione satura con 1 litro di acqua a 15°, ed ho anche il dubbio che questo dato sia superiore al vero.

In ogni modo, considerando che in questo esperimento il carbonato sodico non può avere azione chimica sul carbonato di calcio, nè alterare sensibilmente la solubilità di questo in ragione della sua piccola quantità a confronto della massa tanto maggiore del solvente (1 parte in peso di Na_2CO_3 e 20000 di acqua), credo di non errare pensando che il *carbonato di calcio, qualora non fosse dissociabile a caldo, sarebbe insolubile nell'acqua bollente o molto meno solubile che nell'acqua fredda.*

Con ciò si spiega perchè introducendo a temperatura ordinaria g. 0,01 di carbonato sodico in 200 cmc. di soluzione priva di CO_2 e contenente in 1 litro g. 0,02 di carbonato di calcio, questa resta limpida, laddove, scaldandola a 100°, il carbonato di calcio, disciolto certamente in forma di idrato instabile, passa allo stato anidro e tutto o la maggior parte di esso precipita e intorbida la soluzione.

Gli stessi effetti, ossia limpidezza a freddo e intorbidamento a 100°, si hanno aggiungendo a 200 cmc. della medesima soluzione di carbonato, priva di CO_2, 10 cmc. ed anche meno di acqua di calce pura, la quale similmente al carbonato sodico impedisce a 100° la dissociazione del carbonato calcico e molto probabilmente, come l'ammoniaca, ne diminuisce a questa temperatura la solubilità.

Io porto opinione che la conoscenza di tutti i fatti messi in ri-

lievo in questa mia nota sia necessaria al chimico analizzatore non meno che al tecnico, ad esempio nello studio e spiegazione dei fenomeni che avvengono nelle acque naturali non corrette impiegate nella alimentazione dei generatori a vapore, nei quali senza dubbio si avrà la decomposizione o dissociazione almeno parziale del carbonato di calcio e quella ancor più facile del carbonato di magnesio, a meno che l'acqua insieme ai bicarbonati terrosi contenga quantità notevoli e insolite di bicarbonati alcalini. E' bensì vero che nelle caldaie a vapore interviene una particolare condizione, che è la pressione molto superiore a quella dell'atmosfera, ma è altrettanto vero che col crescere della tensione del vapore si eleva la temperatura. La dissociazione del carbonato di calcio, che nel maggior numero delle acque naturali comuni è il costituente predominante, recherà nel liquido della caldaia un lieve grado di alcalinità favorevole alla conservazione del ferro che trovasi a contatto continuo coll'acqua di alimentazione del generatore. Nel tempo stesso la calce resa libera per la dissociazione del carbonato reagirà coi sali di magnesio e in particolare sul più nocivo alle pareti delle caldaie, cioè sul cloruro, generando cloruro di calcio stabile e idrato di magnesio quasi insolubile e inerte. I quali fenomeni, ben conosciuta che sia la composizione dell'acqua impiegata in un generatore, possono fornire altresì buoni argomenti per interpretare e spiegare la natura e la composizione delle incostrazioni.

D'altra parte la dissociazione del carbonato di calcio e quella ancor più facile del carbonato di magnesio nelle acque non corrette sono accompagnate da svolgimento, sia pur lieve, di anidride carbonica, la quale, mescolandosi all'anidride e all' ossigeno libero apportati dall'acqua di alimentazione, contribuirà in certa misura a facilitare l'ossidazione del ferro in quelle parti del generatore che non restano costantemente coperte dal liquido.

I fatti rilevati nella presente nota confermano pure che, nella correzione delle acque per caldaie a vapore mediante la calce e il carbonato sodico, il maggior effetto rispetto all'impedimento dei depositi può essere raggiunto soltanto quando, oltre il razionale e rigoroso impiego di questi reattivi, si faccia intervenire un lieve eccesso di carbonato alcalino nella misura bastevole ad impedire la dissociazione del carbonato calcico, non che il riscaldamento e il

riposo prima che l'acqua corretta entri in caldaia. La correzione a freddo è ad un tempo lentissima e incompleta.

Dirò infine che nella determinazione della calce precipitata in forma di carbonato si può risparmiare molto tempo senza scapito di esattezza lavando il carbonato raccolto su filtro con acqua bollente che contenga g. 0,05 di carbonato sodico anidro per litro. Fatti i debiti lavacri, si comprime il filtro fra carta sciugante, poi si stende sul fondo di una piccola vaschetta di vetro, in cui si fa cadere da una buretta graduata della soluzione titolata di acido cloridrico sino a che il carbonato è interamente disciolto: alla soluzione si aggiungono alcune gocce di aranciometile e con altra soluzione titolata di idrossido di sodio si trova la quantità dell' acido neutralizzata dal carbonato. Così operando si risparmia il tempo necessario per seccare il carbonato in stufa a 100°, per staccarlo dal filtro, per bruciare questo a parte e per altre operazioni ben note.

L'errore che si commette è trascurabile. Si supponga che nel carbonato di calcio compresso fra carta sciugante rimangano 2 cmc. della soluzione di carbonato sodico: questi corrispondono ad un'alcalinità in carbonato alcalino di g. 0,0001: errore ben piccolo e forse compensato dalla tenuissima perdita di carbonato di calcio causata dai lavacri.

Lo stesso risparmio di tempo non si avrebbe lavando sul filtro il carbonato di calcio con acqua bollente contenente il 5 °/₀ in volume di ammoniaca concentrata, perchè il sale dovrebbe essere seccato in stufa per scacciare ogni traccia di ammoniaca prima di scioglierlo in soluzione titolata di acido cloridrico.

Riassumo brevemente fatti, conclusioni e osservazioni.

1°. Confermato che nell'acqua bollente il carbonato di calcio molto lentamente si dissocia perdendo anidride carbonica.

2°. In causa di questa dissociazione non è possibile ottenere una soluzione di solo carbonato di calcio nell'acqua bollente.

3°. Questa dissociazione ha un limite ed è impedita quando il carbonato di calcio sta sospeso in acqua bollente, ad 1 litro della quale siasi aggiunto 15 cmc. circa di soluzione di calce satura a temperatura ordinaria.

4°. Questo limite alla temperatura dell' ebollizione non esiste per il carbonato di magnesio, perchè la magnesia è base debole,

quasi insolubile nell'acqua e poco avida di anidride carbonica, laddove la calce è base forte. alquanto solubile e avidissima di CO_2.

5°. Dopo lunga ebollizione del carbonato di calcio nell'acqua, il corpo che passa in soluzione è interamente o quasi interamente calce libera.

6°. La quantità di calce libera che passa nell'acqua bollente che tiene in sospensione molto di carbonato dipende principalmente dal volume del liquido, dalla durata del riscaldamento e dalla concentrazione della soluzione.

7°. Piccole quantità di carbonato sodico, g. 0,05 per litro di acqua, bastano per impedire alla temperatura dell'ebollizione la dissociazione e completamente o quasi completamente la solubilità del carbonato di calcio, tanto che il liquido filtrato bollente resta limpido dopo aggiunta di ossalato di ammonio.

8°. Il carbonato di calcio, che nasce in soluzione acquosa per azione chimica che avvenga a bassa temperatura, forma soluzioni soprassature, anche in presenza di calce libera, la stabilità delle quali, come quella di altri sali, dipende principalmente dalla concentrazione e dalla temperatura.

9°. La conoscenza di questi fatti ha interesse teorico per quanto riguarda la condizione di solubilità dei sali nell'acqua e interesse pratico nell'analisi chimica e nello studio di particolari quesiti di chimica tecnica.

Amidi ed Imidi Tartariche.

Nota III di L. CASALE.

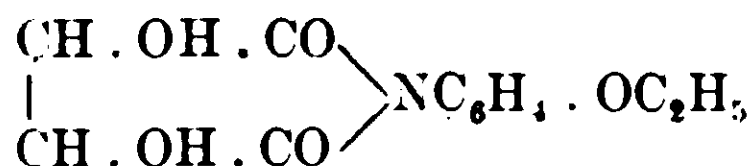
Acido d-Tartarico e p-fenetidina.

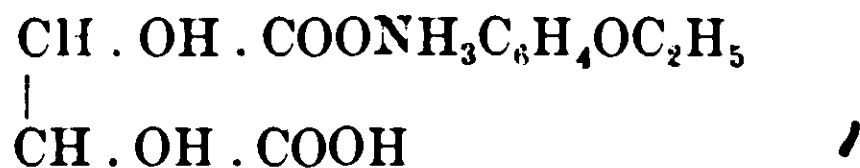
E' nota l'importanza che sulle proprietà fisiologiche dei derivati della p-fenetidina ha il radicale acido sostituente l'idrogeno aminico della base. Così il potere antipiretico ed antinevralgico della fenacetina viene modificato sostituendo al radicale acetile il radicale propionile nella trifenina $CH_3 . CH_2 . CO . NH . C_6H_4OC_2H_5$ ed ancor più notevolmente sostituendo al propionile l'ossipropionile nella lattofenina in cui diminuisce l'azione antipiretica mentre compare un'azione

calmante quasi ipnotica. Questa nuova proprietà cresce di intensità nella dipropilacetilfenetidina e più ancora nella dipropilmalonilfenetidina. Così pure sostituendo l'idrogeno aminico col radicale dell'acido mandelico fu ottenuto un composto meno antipiretico della fenacetina, ma con proprietà antisettiche spiccate.

E mentre nel derivato salicilico della p-fenetidina ci si potrebbe aspettare un composto di efficacia antifebbrile maggiore dei precedenti si ha invece una sostanza di debolissima efficacia. Ma la maggior p rte di questi composti sono poco solubili in acqua ed hanno sul sangue un'azione più o meno dannosa: fu merito di Piutti l'aver preparato colla « pirantina solubile », sale sodico dell'acido etossifenilsuccinammico, e colla « pirantina » etossifenilsuccinimide, due composti antitermici affatto privi di àzioni secondarie sul sangue, il primo dei quali si discioglie in acqua colla massima facilità. Ma l'alto prezzo dell'acido succinico, materia di partenza, ha privato questi due composti del successo commerciale. Mi parve quindi tanto più utile uno studio accurato dei derivati tartarici anche della p-fenetidina, dato il basso prezzo dell'acido tartarico, l'importanza farmaceutica dei derivati di quest'amina e l'influenza spesso imprevista del radicale acido sostituente.

p-Etossifeniltartrimide :

$$\begin{matrix} CH.OH.CO \\ | \\ CH.OH.CO \end{matrix} \rangle NC_6H_4.OC_2H_5$$

Si dispone in strato sottile in una capsula piana il tartrato acido di p-fenetidina:

$$\begin{matrix} CH.OH.COONH_3C_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH.COOH \end{matrix}$$

e si tiene in stufa a 150°-155° per parecchie ore, staccando ogni tanto il prodotto che aderisce alla capsula e rompendone i grumi, che si formano, finchè esso ricade come una polvere asciutta. Questa si fa bollire con acqua (circa un l. su gr. 30 di sostanza) e si filtra a caldo la soluzione dalla piccola parte che rimane indisciolta. Dalla soluzione si depone l'imide come una farina microcristallina bianca,

abbastanza pura; essa è quasi insolubile in acqua a freddo, quindi si può trascurare la concentrazione delle acque madri. Il rendimento oscilla dal 65-70 $^0/_0$ del teorico. Si può ripurificare dall'acido acetico in cui è solubilissima a caldo e si depone bene per raffreddamento mantenendo il suo aspetto primitivo. Quest'imide anche se bollita a lungo con acqua, non si saponifica. Si fonde a 260° (corr.).

Solubilità in alcool metilico a 14°. — Gr. 6,2048 di soluzione satura a 14° lasciarono per evaporazione gr. 0,0933 di residuo; gr. 100 di soluzione contenevano quindi gr. 1,504 di imide.

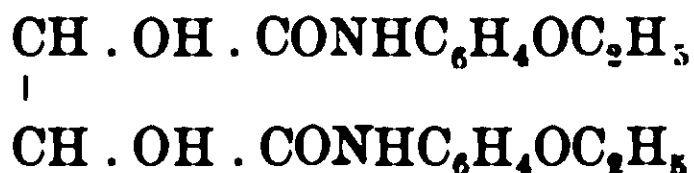
Potere rotatorio in alcool metilico. — Una soluzione contenente per 100 cc. gr. 0,581 di imide mostrò a 14° con un tubo polarimetrico di tre decimetri una rotazione $\alpha = 2^{0}1'$; da cui si deduce il potere rotatorio specifico $[\alpha]_{D}^{14} = 115^{0},7$ ed il potere rotatorio molecolare $[M] = +284^{0}$.

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,3248 di sostanza diedero cc. 15,1 di azoto a 14° e alla pressione corretta di 571 mm. Cioè su 100 gr. di sostanza

Calcolato per $C_{12}H_{13}O_5N$: N. 5,58

Trovato : N. 5,47

Dietossifeniltartramide ;

$$\begin{array}{l} CH\,.\,OH\,.\,CONHC_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CH\,.\,OH\,.\,CONHC_6H_4OC_2H_5 \end{array}$$

Si forma insieme all'imide in piccola quantità (circa sei gr. su cento d'imide) e corrisponde alla parte bruna, che rimane indisciolta, quando si fa bollire il prodotto greggio con acqua. La diamide si forma invece in quantità prevalente quando la disidratazione del tartrato acido di p-fenetidina viene effettuata alla temperatura di fusione del sale.

Essa si può anche preparare scaldando per pochi minuti a 150°-160° l'etossifeniltartramide con l'ugual peso di p-fenetidina e cristallizzando poi da acido acetico la massa raffreddata.

Il prodotto greggio bruno si può rapidamente purificare scaldandolo con poco acetone o alcool metilico, per cui tutte le impurezze vengono asportate e rimane la difenetidide bianca, che, sciolta

in molto acido acetico all'ebollizione, cristallizza per raffreddamento in bianche tavole rombiche fondentisi a 282° (corr.). In acido acetico a freddo questa sostanza è praticamente insolubile (1 gr. di sostanza in 11,000 circa di solvente) e lo è pure nei comuni solventi organici anche a caldo.

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,2275 di sostanza diedero cc. 13,7 di azoto a 15° e alla pressione corretta di 750 mm. Cioè su 100 gr. di sostanza.

Calcolato per $C_{20}H_{24}O_6N_2$: N. 7,22.
Trovato: N. 7,03.

Monoetossifeniltartramide.

$$\begin{array}{l} OH\,.\,OH\,.\,CONHC_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CH\,.\,OH\,.\,CONH_2 \end{array}$$

L'etossifeniltartrimide, sciolta a caldo nella soluzione acquosa concentrata di ammoniaca, si trasforma nell'amide e si depone per raffreddamento della soluzione in belle tavole prismatiche incolore, che si fondono con decomposizione a 237° (corr.). Si forma pure facendo arrivare ammoniaca gassosa in una soluzione calda di imide in alcool metilico.

Determinazione dell' azoto. — Gr. 0,2089 di sostanza diedero cc. 18,1 di azoto a 13° e alla pressione corretta di 754 mm. Cioe su 100 di sostanza.

Calcolato per $C_{12}H_{16}O_5N_2$: N. 10,45.
Trovato: N. 10,27.

Acido Etossifeoiltartrammico.

$$\begin{array}{l} CH\,.\,OH\,.\,CONHC_6H_4O\,C_2H_5 \\ | \\ CH\,.\,OH\,.\,COOH \end{array}$$

Si scalda brevemente a 100° l'etossifeniltartrimide con una soluzione acquosa doppio normale di idrato potassico in quantità teoricamente calcolata e si acidifica con acido cloridrico concentrato la ...ie risultante. Si separa subito cristallino l'acido ammico, che

si purifica dall'acido acetico, da cui si ottiene in foglioline. Queste si fondono a 201° (corr.) dando l'imide.

Potere rotatorio in soluzione acquosa. — Una soluzione contenente per 100 cc. gr. 0,2451 di acido mostrò a 14° con un tubo polarimetrico di 4 decimetri una rotazione $\alpha = 1^{\circ}3'$ da cui si deduce il potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{14} = 107^{\circ},1$ ed il potere rotatorio molecolare $[M] = 288^{\circ},2$.

Solubilità in acqua a 14°. — Gr. 8,8398 di soluzione acquosa satura a 14° lasciarono per evaporazione gr. 0,0354 di residuo; in 100 gr. di tale soluzione sono quindi contenuti gr. 0,4005 di acido etossifeniltartrammico.

Determinazione dell' azoto. — Gr. 0,3021 di sostanza diedero cc. 12,6 di azoto a 14° e alla pressione corretta di mm. 752. Cioè su 100 gr. di sostanza.

Calcolato per $C_{12}H_{15}O_6N$: N 5,2.
Trovato : N 4,91.

Etere metilico dell'acido etossifeniltartrammico.

$$\begin{array}{l} CH.OH.CONHC_6H_4OC_2H_5 \\ | \\ CH.OH.COOCH_3 \end{array}$$

A gr. 2 di etossifeniltartrimide contenuti in una bevutina si aggiungono gr. 10 di alcool metilico saturo di acido cloridrico e, applicato alla bevutina un tubetto a cloruro di calcio per proteggere dall'umidità dell'aria, si pone sopra un bagno-maria caldo e si mantiene l'alcool a leggera ebollizione finchè tutta l'imide sia entrata in soluzione (occorrono circa dieci minuti), si mantiene a questa temperatura ancora qualche minuto indi si lascia raffreddare. Tutto il liquido si rapprende in prismetti fini, candidi e lucenti, che, lavati con poco alcool assoluto e seccati su ossido di calcio si fondono a 191° (corr.) in un liquido incoloro.

Potere rotatorio in alcool metilico. — Una soluzione contenente per 100 cc. gr. 0,3952 di etere mostrò a 15° con un tubo polarimetrico di quattro decimetri una rotazione $\alpha = 1^{\circ},36'$; da cui si deduce il potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{15} = +101,2$ ed il potere rotatorio molecolare $[M] = +286^{\circ},5$.

Solubilità in alcool metilico a 15°. — Gr. 7,4686 di soluzione satura per evaporazione nel vuoto diedero gr. 0,1402 di residuo; in 100 gr. di soluzione satura sono quindi disciolti gr. 1,88 di etere.

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,2952 di sostanza diedero cc. 12,4 di azoto a 18° e alla pressione corretta di 750 mm. Cioè sn 100 gr. di sostanza

Calcolato per $C_{13}H_{17}O_6N$: N 4,95; trovato: N 4,86.

Determinazione del metossile secondo Zeisel. — Gr. 0,1992 di etere diedero gr. 0,1678 di ioduro d'argento corrispondenti a 0,0222 di metossile. Cioè su cento parti in peso.

Calcolato: CH_3O 10,96; trovato: CH_3O 11,13.

Etere etilico dell'acido etossifeniltartrammico.

Si prepara come quello metilico. Il prodotto della reazione cristallizza in lunghi prismi incolori che fondono a 175° (corr.) Dalle acque madri si riottiene una notevole quantità di sostanza.

Potere rotatorio in alcool metilico. — Una soluzione contenente gr. 0,6120 di etere per 100 cc. mostrò a 14° con un tubo polarimetrico di quattro decimetri una rotazione $\alpha = 2°,25'$; da cui si deduce il potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{14} = 98°.72$ ed il potere rotatorio molecolare $[M] = 293°,5$.

Solubilità in alcool metilico a 15°. — Gr. 7,4502 di soluzione satura diedero per evaporazione nel vuoto gr. 0,335 di residuo; in 100 gr. di soluzione satura sono quindi disciolti gr. 4,496 di etere.

Determinazione dell'azoto. — Gr. 0,2540 di sostanza diedero cc. 10 di azoto a 17° e alla pressione corratta di 747 mm. Quindi su 100 parti in peso

Calcolato per $C_{14}H_{19}O_6N$: N 4,71; trovato: N 4.55.

Napoli. -- Istituto chimico farmaceutico delia R Università.

Sull'isomorfismo fra nitrati e clorati.

Nota di RENZO REA † (1).

I lavori eseguiti fino ad ora sull'isomorfismo dei clorati e nitrati sono dovuti esclusivamente a Mallard (2), a Traube (3) e a Retgers (4). Il lavoro di Mallard è di gran lunga il più importante; egli confrontò i clorati, bromati e iodati di sodio e di potassio coi rispettivi nitrati e riuscì a dimostrare l'isomorfismo o l'isodimorfismo esistente fra essi. Riassumeremo brevemente il suo lavoro per quanto riguarda i clorati e nitrati.

Osservando le forme di cristallizzazione dei seguenti composti:

$NaClO_3$ (cubico)
$NaNO_3$ (romboedrico)
$KClO_3$ (monoclino)
KNO_3 (rombico)

non si penserebbe certo alla profonda analogia esistente fra essi. Seguendo al microscopio la cristallizzazione del *clorato sodico*, Mallard fu però colpito dal fatto che accanto ai cristalli *cubici* si formano dei cristalli romboedrici aventi l'identica composizione. Questi cri-

(1) Il dottor. Renzo Rea, del quale il presente lavoro costituì la tesi di laurea, è morto il 25 maggio 1917, sul Carso, quale sottotenente dei granatieri, durante gli assalti vittoriosi del secondo anniversario di Guerra. Era nato ad Udine. Giovane di ingegno pronto e solido, aveva nella sua brevissima carriera di ricercatore dimostrato così eccellenti attitudini intellettuali e sperimentali da fare ottimamente presagire di se. Scoppiata la guerra accorse volontario e fece la prima campagna iu Carnia quale alpino. Riformato per malattia tornò a Padova e quivi prese la laurea con pieni voti assoluti e preparò la presente pubblicazione. Guarito e richiamato dopo revisione, insistè per essere destinato a riparti combattenti e fu in prima linea, prima nel 1° fanteria, poi nei granatieri. Ora si è spento nella gloria. A nome dei colleghi di laboratorio invio alla sua memoria un mesto saluto.

Padova, 14 Giugno 1917.

G. BRUNI.

(2) Mallard, Bull. Soc. Minerai. de Fr. 1884, *7*, 352.

(3) Tranbe, Zeit. f. Kristall. 1894, *23*, p. 131.

(4) Retgers, Zeit. f. phys. Ch. 1890, *5*, p. 436; 1890, *6*, p. 193; 1891, *8*, p. 6; 1892, *10*, p. 529.

stalli sono instabili e si trasformano in un aggregato di cristalli cubici a contatto di un cristallo cubico della stessa sostanza. Mallard potè misurare l'angolo piano di questi romboedri di $NaClO_3$, che risultò di 102° 4', corrispondente ad un diedro di 105° 9', mentre l'angolo dietro di un romboedro di $NaNO_3$ è di 106° 5'. *Il clorato sodico è dunque dimorfo, le due forme sotto cui può esistere sono:*

α) romboedrico (a : c = 1 : 0,830)
β) cubico

e nella forma romboedrica il clorato sodico è isodimorfo col nitrato sodico, col quale dà cristalli misti in tutti i rapporti. Mallard ottenne dei cristalli misti romboedrici con un angolo di 105° 9'.

Prima di Mallard, Rammelsberg aveva misurato il *clorato potassico* trovandolo monoclino con le costanti

$$a : b : c = 0{,}8256 : 1 : 2{,}3502\ ,\ \alpha = 89^\circ\ 47'.$$

I cristalli di questo sale presentano però una struttura romboedrica, ben visibile al microscopio durante la loro formazione. Non si tratta d'una apparenza fortuita, la loro estrema birifrangenza, e l'angolo piano formato da due facce, li avvicinano del tutto ai cristalli che si formano nelle identiche condizioni del nitrato potassico. Nei cristalli di $KClO_3$ abbiamo $(\bar{1}11):(11\bar{1}) = 104^\circ\ 22'$ e in quelli di KNO_3 : $(\bar{1}11) : (001) = 105^\circ\ 55'$. Dunque tanto nei cristalli di $KClO_3$ che in quelli di KNO_3 vi sono due facce quasi egualmente inclinate l'una sull'altra e formanti un angolo vicino a 105°.

L'angolo di questo pseudo-romboedro di $KClO_3$ è pure molto vicino a quello del nitrato sodico ed osservando i valori parametrici delle due sostanze $KClO_3$ e $NaNO_3$ si può persuaderci ancor meglio dell'analogia che passa fra esse. Con opportuna orientazione Mallard trovò che i parametri del clorato risultano:

a : b : c = 0,896 : 1 : 2,350
e quelli del nitrato . . . 0,826 : 1 : 1,732

Il parametro *a* è eguale; il parametro *c* del clorato è pure in relazione con quello del nitrato, infatti $\frac{4}{3}\ .\ 1{,}732 = 2{,}309$ numero vicino al parametro *c* del clorato.

La rassomiglianza fra il nitrato di sodio e il clorato di potassio prosegue nelle proprietà ottiche. Si potrebbe pensare che il clorato potassico esistesse in una forma romboedrica, ma questo non pare, la forma monoclina sembra stabile fino al punto di fusione.

La stretta analogia cristallografica fra $NaNO_3$ e $KClO_3$, il primo dei quali è isomorfo con KNO_3 e con $NaClO_3$ fa pensare che il clorato potassico deve pure essere isomorfo con queste due sostanze.

Mallard [1] potè far cristallizzare il clorato potassico con entrambe queste sostanze. Una soluzione contenente 60 gr. di $NaClO_3$ e 20 gr. di $KClO_3$ lascia depositare a 60° una miscela di cristalli, alcuni romboedrici, gli altri cubici. Questi ultimi contengono solo tracce di $KClO_3$, ma i cristalli romboedrici contengono fino al 22,1 % di $NaClO_3$. D'altra parte Wyrouboff facendo cristallizzare fra 50° e 55° una soluzione di $NaClO_3$ e $KClO_3$ ottenne cristalli di $KClO_3$ contenenti 13 % di $NaClO_3$.

Retgers [2] ha ripetuto queste esperienze, risultato delle quali è che i cristalli di $KClO_3$ non contengono che tracce di $NaClO_3$ e quelli cubici di $NaClO_3$ non contengono che tracce di $KClO_3$ sempre attribuibili ad inclusioni. Questa questione dell'isomorfismo fra clorato di sodio e di potassio non ci interessa direttamente.

Per quanto riguarda il clorato potassico ed il nitrato potassico abbiamo già visto le relaziohi cristallografiche. Abbandonando a lenta evaporazione una soluzione satura di $KClO_3$ e KNO_3, Mallard ottenne cristalli pseudo-romboedrici simili a quelli di $KClO_3$, contenenti il 25 %. *Esiste dunque isodimorfismo fra il nitrato ed il clorato di potassio, come pure fra nitrato e clorato di sodio.*

Le nostre conoscenze cristallografiche per quanto riguarda i clorati ed i nitrati di metalli bivalenti sono riassunte nella seguente tabella.

(1) l. c.

(2) Retgers, Zeit. f. phys. Ch. 1890. *5*. p. 452; 1889, *4*, p. 593.

NITRATI	CLORATI
$Ca(NO_3)_2$, reg. tetart.	—
$Ca(NO_3)_2 . 4H_2O$, monoclino	$Ca(ClO_3)_2 . H_2O$, monoclino
$Sr(NO_3)_2$, reg. tetart.	$Sr(ClO_3)_2$, rombico
$Sr(NO_3)_2 . 4H_2O$, monoclino	—
$Ba(NO_3)_2$, reg. tetart.	--
—	$Ba(ClO_3)_2 . H_2O$ monoclino
$Mg(NO_3)_2 . 6H_2O$, monoclino	$Mg(ClO_3)_2 . 6H_2O$?
$Zn(NO_3)_2 . 6H_2O$?	$Zn(ClO_3)_2 . 6H_2O$?
$Co(NO_3)_2 . 6H_2O$. moooclino	$Co(ClO_3)_2 . 6H_2O$, regolare
$Ni(NO_3)_2 . 6H_2O$, monoclino	$Ni(ClO_3)_2 . 6H_2O$, regolare
$Cd(NO_3)_2 . 4H_2O$?	$Cd(ClO_3)_2 . 2H_2O$?
$Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$?	$Cu(ClO_3)_2 . 6H_2O$, regolare
$Pb(NO_3)_2$, reg. tetart.	$Pb(ClO_3)_2 . H_2O$, monoclino

Appare evidente da questa come le nostre conoscenze in questo campo sieno quanto mai incomplete; per la maggior parte i clorati non si possono avere sotto forma di cristalli misurabili e per quei pochi metalli dei quali si conosce la forma cristallina del nitrato e del clorato vediamo che mai c'è corrispondenza di forma. Sappiamo però che non sempre questa ci mette nella buona via per scoprire delle relazioni di isodimorfismo, svelabili talvolta solo con la preparazione di cristalli misti. Chi si occùpò dell'isomorfismo dei nitrati e clorati bivalenti fu il Traube [1] che studiò i clorati e i nitrati di stronzio e di bario.

[1] Traube. Zeit. f. Kristall. 1894, *23*, p. 131.

Sale di bario. — Il nitrato di bario anidro è reg. tetart. Il clorato anidro non si conosce, si è invece potuto preparare e misurare $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$, il quale è monoclino. Preparando una soluzione contenente parti eguali di nitrato e clorato di bario si separano cristalli misti anidri regolari, aventi la composiziòne:

$$7 \text{ mol. } Ba(NO_3)_2 + 1 \text{ mol. } Ba(ClO_3)_2$$

e questi sono i cristalli regolari contenenti il massimo di clorato. Se la soluzione contiene tre parti di $Ba(ClO_3)_2$ per una di $Ba(NO_3)_2$ si separano i cristalli misti monoclini aventi la composizione:

$$10 \text{ mol. } Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O + 1 \text{ mol. } Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O \;;$$

cristalli più ricchi di nitrato non si possono avere.

Sali di stronzio. — Sono conosciuti:

$Sr(NO_3)_2$, reg. tetart.	$Sr(ClO_3)_2$, rombico
$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ monoclino	—

Da una soluzione contenente parti uguali di nitrato e clorato di stronzio si separano cristalli regolari aventi la composizione limite:

$$14 \text{ mol. } Sr(NO_3)_2 + 1 \text{ mol. } Sr(ClO_3)_2 \,.$$

Da soluzioni contenenti 5 p. di clorato ed una di nitrato si separano cristalli rombici aventi la composizione limite:

$$6 \text{ mol. } Sr(ClO_3)_2 + 1 \text{ mol. } Sr(NO_3)_2 \,.$$

Traube tentò di preparare i composti $Ba(ClO_3)_3$ e $Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$, ma con esito negativo, per cui non sappiamo se questi composti si comporterebbero come isomorfi rispetto ai composti noti: $Ba(NO_3)_2$ e $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$.

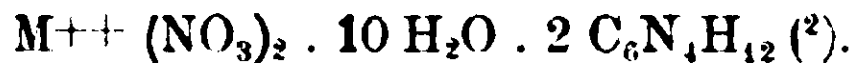
In conclusione i dati che Traube riuscì a fissare sono i seguenti: Fra i nitrati e i rispettivi clorati di stronzio e di bario si possono avere:

	Cristalli misti	contenenti al massimo
regolari	di $Ba(NO_3)_2$ e $Ba(ClO_3)_2$	12,5 % di $Ba(ClO_3)_2$
monoclini	» $Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$ e $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$	9,1 % » $Ba(NO_3)_2\, H_2O$
regolari	» $Sr(NO_3)_2$ e $Sr(ClO_3)_2$	7,2 % » $Sr(ClO_3)_2$
rombici	» $Sr(NO_3)_2$ e $Sr(ClO_3)_2$	16,7 % » $Sr(NO_3)_2$

Qualunque sia la causa che ci nasconde allo stato solido l'analogia chimica profonda esistente fra nitrati e clorati sarebbe interessante vedere fino a che grado variano queste relazioni di isomorfismo e forse avere così una idea sulla ragione di questa diversità di struttura cristallina. Disgraziatamente la preparazione di clorati e nitrati metallici in quantità notevoli presenta delle difficoltà specialmente per la loro facile scomposizione; di più, raramente si hanno cristalli misurabili e quasi mai c'è corrispondenza fra il numero di molecole d'acqua contenute nel clorato e nel nitrato.

Io ho approfittato di alcuni complessi che si possono ottenere dai nitrati e clorati con esametilentetrammina ($C_6N_4H_{12}$) per vedere se aumentando la grandezza della parte comune alle due molecole che si confrontano, si giunga ad un perfetto isomorfismo.

L'esametilentetrammina (od urotropina) funziona spiccatamente come un fissatore di forme saline labili e come tale fu usato dal Barbieri [1] per preparare molti nuovi composti. Fra questi egli ne ha preparato alcuni dai nitrati di metalli bivalenti del tipo:

$$M^{++} (NO_3)_2 \,.\, 10\, H_2O \,.\, 2\, C_6N_4H_{12}$$ [2].

Io sono riuscito, a mia volta, a ottenere alcuui composti di clorati di metalli bivalenti con esametilentetrammina (urotropina), la cui composizione è analoga a quella dei corrispondenti nitrati; e data la perfezione dei cristalli ne ho tatto anche lo studio cristallografico.

Siccome poi dei corrispondenti nitrati preparati da Barbieri, uuo solo era stato misurato cristallograficamente da Billows [3], io li ho ripreparati e li ho pure misurati per il necessario confronto. Per il cadmio erano sconosciuti tanto il nitrato che il clorato con urotropina, ed io li ho preparati di nuovo e misurati enlrambi.

La ricerca fu intrapresa per consiglio del prof. Bruni; la parte chimica fu eseguita nell'Istituto di Chimica generale e quella cristallografica nell'Istituto di Mineralogia del prof. Panebianco, che vivamente ringrazio per avermi indirizzato e consigliato con interessamento nelle relative misure [4].

[1] Rend. Acc. Lincei, *19*, II, 584 (1910); *20*, I, 119, 161. 164 (1911).

[2] Rend. Acc. Lincei, *20*, I, 119 (1911),

[3] Riv. di Cristall. ital.

[4] La ricerca sperimentale fu eseguita nel primo semestre del 1915. La presente pubblicazione fu compilata come tesi di laurea nella primavera 1916.

G. B.

Nella presente pubblicazione descrivo la preparazione e le proprietà chimiche dei composti, e dò i risultati sommarii delle misure cristallografiche, traendone le conclusioni intorno a ciò che era lo scopo del lavoro. La parte cristallografica sarà poi oggetto di una pubblicazione dettagliata nella Rivista di Cristallografia diretta dal prof. Panebianco.

PARTE SPERIMENTALE.

Prima di fare la descrizione dei singoli composti preparati dirò qualche cosa sui metodi generali di preparazione di essi e sul modo col quale fu condotta l'analisi.

La preparazione è sempre molto semplice; la soluzione acquosa concentrata di esametilentetrammina viene aggiunta alla soluzione pure concentrata del sale, di cui si vuol ottenere il composto d'addizione. Trattandosi di nitrati e clorati metallici, tutti solubilissimi in acqua, la separazione dei composti non è istantanea, anzi il composto contenente $Co(ClO_3)_2$ ed urotropina cristallizza solo se la temperatura è sufficientemente bassa. Per ottenere poi dei bei cristalli è sempre necessario di separare i primi prodotti solidi, e lasciar concentrare nel vuoto la soluzione residua. Questi composti possono in generale venir cristallizzati dall'acqua. ad eccezione dei sali d- cadmio e di manganese che invece di cristallizzare si decompongono lentamente mettendo in libertà l'idrato corrispondente. Non tutii i clorati e i nitrati danno però con urotropina dei composti d'addizione, evidentemente per alcuni di questi l'esametilentetrammina funziona già come una base troppo energica e ne determina la separazione immediata dell'idrato. Io ho preparato una lunga serie di clorati, sia per doppia decomposizione fra i solfati metallici ed il clorato di bario sia partendo dal carbonato metallico con soluzione di acido clorico appositamente preparato e, potendo, ho sempre purificato questi clorati per cristallizzazione.

Ho potuto cosi verificare come i clorati di zinco, mercurio, cromo, ferro, rame e uranio, sieno decomposti dall'urotropina e così pure i nitrati di zinco, rame, alluminio e ferro.

I *nitrati*, che con urotropina *danno* composti di addizione, sono i seguenti: $Ni(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$. Eccetto

il sale di cadmio che fu studiato da me gli altri erano stati come si disse, studiati dal Barbieri (l. c.) che ne determinò la composizione. Io ne eseguii la misura cristallografica.

I *clorati,* che con urotropina *danno* composti di addizione, sono i seguenti:

$$Ni(ClO_3)_2 \, , \; Co(ClO_3)_2 \, , \; Mg(ClO_3)_2 \, , \; Mn(ClO_3)_2 \, , \; Cd(ClO_3)_2$$

e qualche altro che non ho preso in considerazione come $AgClO_3$ e $Ca(ClO_3)_2$.

I composti ottenuti non sono in generale deliquescenti, se si eccettui il clorato di cobalto + esametilentetrammina e venire asciugati ed essiccati fra carta bibula; lasciati all'aria in presenza di disadratanti perdono acqua.

L'analisi di questi composti non presenta difficoltà. L'esametilentetrammina venne dosata acidimetricamente come NH_3, previa idrolisi con acido solforico, e distillazione con soda caustica. L'azoto nitrico fu dosato col metodo di Schulze e Tiemann. Il cloro dei clorati fu determinato come AgCl, dopo riduzione del clorato a cloruro con anidride solforosa.

Nei nitrati e nei cristalli misti contenenti nitrati, l'azoto dell'esametilentetrammina fu dosato sempre come NH_3, previa eliminazione dell'azoto nitrico con solfato terroso.

I. — Sali di nichel.

Nitrato di nichel + esametilentetrammina:

$$Ni(NO_3)_2 \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12} \, .$$

Questo composto fu già ottenuto dal Barbieri: io ne feci le misure cristallografiche.

Cristalli di color verde, di solito tabulari secondo $\{100\}$. Dalle acque madri dopo aver separati i primi cristalli si ottengono individui di dimensioni considerevoli (fino a 2 cm.). Si conservano e ricristallizzano inalterati.

Sfaldatura non facile, ma perfetta secondo $\{100\}$.

Classe di simmetria: ω_7(olosimmetria del sistema triclino).

Forme: (100) (010) (001) (111) (110) (101) (011) $(\bar{1}01)$.

Costanti :

$$a : b : c = 1.02656 : 1 : 0,96456$$
$$A = 60^{0}\ 36', B = 75^{0}\ 29'\ 24'', C = 78^{0}\ 20'\ 26''$$

Clorato di nichel + esametilentetrammina :

$$Ni(ClO_3)_2 \,.\, 10H_2O \,.\, 2C_6N_4H_{12} \,.$$

Si ottiene questo composto sotto forma di piccoli cristallini, addizionando le soluzioni concentrate di esametilentetrammina e clorato di nichel.

In 100 parti :

	Calcolato	Trovato
Ni	8,55	8,74
N	16,37	16,69
Cl	10,57	10,21 - 10,61

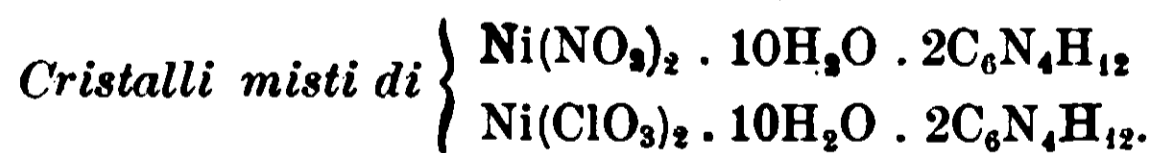
I cristalli sono analoghi ai precedenti; colorati in verde, all'aria diventano opachi, perdendo acqua di cristallizzazione. Appena ottenuti danno al goniometro ottime immagini. La (100) è sempre la faccia dominante e parallelamente a questa c'è pure un piano di sfaldatura.

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetria del sistema triclino).

Forme: (100) (010) (001) (111) $(1\bar{1}0)$.

Costanti :

$$a : b : c = 1,0392 : 1 : 0,97317$$
$$A = 60^{0}\ 55'\ 10'', B = 77^{0}\ 14'\ 34'', C = 77^{0}\ 6'\ 52'' \,.$$

Cristalli misti di $\begin{cases} Ni(NO_3)_2 \,.\, 10H_2O \,.\, 2C_6N_4H_{12} \\ Ni(ClO_3)_2 \,.\, 10H_2O \,.\, 2C_6N_4H_{12}. \end{cases}$

Il nitrato di nichel ed esametilentetrammina dà col clorato di nichel ed esametilentetrammina, cristalli misti in tutti i rapporti; questo fu verificato preparando soluzioni contenenti: 10, 20, 50, 80, 90 $^0/_0$ di nitrato di nichel + urotropina e rispettivamente 90, 80, 50, 20, 10 $^0/_0$ di clorato di nichel + urotropina e analizzando i primi cristalli che si formano. Mediante determinazioni di cloro e di azoto nitrico ho potuto constatare che detti cristalli hanno una composizione molto vicina a quella della soluzione; in generale sono leggermente più ricchi di nitrato, data la minor solubilità di questo sale.

Sono notevoli per bellezza e dimensioni i cristalli che si separano da soluzioni contenenti pesi equimolecolari di nitrato e di clorato i quali corrispondono all'incirca alla composizione:

$$Ni(NO_3)(ClO_3) \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12} \, .$$

Questi vennero misurati: I cristalli sono verdi, con le stesse forme dei sali puri; sfaldatura buona secondo (100). Al goniometro danno buone immagini.

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetria del sistema triclino).

Forme: (100) (010) (001) (111) ($1\bar{1}0$) (110) (011).

Costanti:

$$a : b : c = 1.02705 : 1 : 0.96667$$
$$A = 61^\circ \; 39' \; 21'', \; B = 76^\circ \; 23' \; 2'', \; C = 77^\circ \; 57' \; 34'' \, .$$

II. — Sali di Cobalto.

Nitrato di cobalto + esametilentetrammina.

$$Co(NO_3)_2 \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12} \, .$$

Composto già preparato dal Barbieri.

Cristalli generalmente regolati, con abito tabulare (100). Le loro dimensioni variano da 1 mm. a poco più di 3 mm. sono colorati intensamente in rosso: danno al goniometro immagini brillantissime.

Sfaldatura poco distinta ma perfetta secondo (100); talvolta si riscontrano dei geminati semplici di contatto secondo la (100).

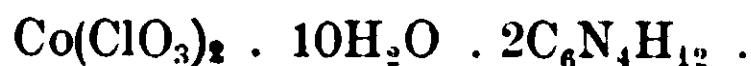
Classe di simmetria; ω_7 (olosimmetria del sistema triclino).

Forme: (100) (010) (001) (111) ($\bar{1}10$) ($0\bar{1}1$) (101): rarissima la (211).

Costanti:

$$a : b : c = 1.0136 : 1 : 0.95901$$
$$A = 60^\circ \; 29' \; 36'', \; B = 75^\circ \; 32' \; 58'', \; C = 77^\circ \; 57' \; 42'' \, .$$

Clorato di cobalto + esametilentetrammina.

$$Co(ClO_3)_2 \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12} \, .$$

I cristalli di questo composto sono analoghi ai precedenti però più poveri di forme. Le soluzioni sature nel vuoto e a bassa temperatura lasciano depositare questi cristalli quasi mai completi.

In 100 parti:

	Calcolato	Trovato
Cl:	10.32	10.80 — 10.40
N:	16.35	16.11

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetria dei sistema triclinio).
Forme: (100) (010) (001) (111), più rara la $(\bar{1}10)$.
Costanti:

$$a : b : c = 1.01922 : 1 : 0.96356$$
$$A = 60^\circ\ 33'\ 34'',\ B = 75^\circ\ 38'\ 17'',\ C = 70^\circ\ 0'\ 52''.$$

Cristalli misti di $\begin{cases} Co(NO_3)_2 \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12} \\ Co(ClO_3)_2 \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12} \, . \end{cases}$

Anche i due sali di cobalto danno, come quelli di nichel, cristalli misti in tutti i rapporti. Questo fu verificato, come per i sali di nichel, analizzando i primi cristalli che si formano in soluzioni contenenti $^0/_0$ differenti dei due sali. Anche qui i cristalli sono un po' più ricchi di nitrato rispetto alla soluzione.

Applicai pure il metodo proposto da Retgers per assicurarm della comeleta miscibilità dei due sali. Dai due composti $Ni(ClO_3)_2$ + urotropina e $Co(NO_3)_2$ + urotropina si possono avere cristalli perfetti aventi tutte le gradazioni di colore intermedie fra quelle dei due sali puri. Sono rimarchevoli i bellissimi cristalli che si ottengono da soluzioni contenenti pesi equimolecolari dei due sali aventi circa la composizione.

$$Co(NO)_3(ClO)_3 \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12} \, .$$

Individui ricchi di forme tabulari secondo (100) con un piano di sfaldature abbastanza perfetta, non facile, parallelamente a (100).

Tutte le facce riflettono perfettamente.

Classi di simmetria: ω_7 (olosimmetria del sistema triclino).

Forme: (100) (010) (001) (111) $(1\bar{1}0)$ (101) (011) $(\bar{1}01)$.

Costanti:

$$a : b : c := 1.02658 : 1 : 0.96205$$
$$A = 60^\circ\ 37'\ 50'',\ B = 76^\circ\ 30'\ 10'',\ C = 77^\circ\ 39'\ 12''.$$

III. — Sali di magnesio.

Nitrato di magnesio + esametilentetrammina

$$Mg(NO_3)_2 \,.\, 10H_2O \,.\, 2C_6N_4H_{12} \,.$$

Composto già preparato dal Barbieri e misurato dal Billows.

Come semplice verifica io rifeci la misura di alcuni angoli per confrontarli col corrispondente clorato di magnesio + urotropina.

Classe di simmetria: ω_5 (olosimmetria del sistema trimetrico).

Costanti:

$$a : b : c = 0.8388 : 1 : 0.4894 \,.$$

Clorato di magnesio + esametilentetrammina

$$Mg(ClO_3)_2 \,.\, 10H_2O \,.\, 2C_6N_4H_{12} \,.$$

Si ottiene sotto forma di cristalli incolori serici, non appena si mescolino le due soluzioni concentrate di clorato di magnesio e di urotropina. Dal liquido residuo si possono ottenere dei cristalli abbastanza grandi e regolari.

In 100 parti:

	Calcolato	Trovato
Cl	10.89	10.40
N	17.23	17.23

Si riscontrano individui con un numero variabilissimo di facce, che spesso si riducono a 6. Sfaldatura ben distinta secondo (100).

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetria del sistema triclino).

Forme: (100) 010) (001) (111) $(\bar{1}10)$; in qualche individuo si scorge qualche faccia di altra forma, però appena visibile al microscopio.

Costanti:

$$a : b : c = 1.0240 : 1 : 0.9692$$

$$A = 60^\circ\ 16'\ 15'',\ B = 76^\circ\ 32'\ 48'',\ C = 77^\circ\ 11'\ 27'' \,.$$

Cristalli misti di $\left\{ \begin{array}{l} Mg(NO_3)_2 \,.\, 10H_2O \,.\, 2C_6N_4H_{12} \\ Mg(ClO_3)_2 \,.\, 10H_2O \,.\, 2C_6N_4H_{12} \,. \end{array} \right.$

I sali di magnesio e urotropina danni cristalli misti in determinati rapporti.

Da soluzioni contenenti il 90 °[0] di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina e il 10 °[0] di $Mg(ClO_3)_2$ + urotropina, il primo trimetrico, il secondo triclino, si separano cristalli, che contengono solo tracce di clorato ed aventi la forma del nitrato.

Da soluzioni contenenti l'80 °[0] di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina e il 20 °[0] di $Mg(ClO_3)_2$ + urotropina, si separano cristalli trimetrici contenenti 1.62 °[0] di $Mg(ClO_3)_2$ + urotropina.

Se la soluzione contiene il 70 °[0] di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina e il 30 °[0] di $Mg.ClO_3)_2$ + urotronina, appariscono ancora alcuni cristalli trimetrici, ma accanto a questi si formano cristalli aventi la forma del clorato. Ho isolato queste due specie di cristalli e dalle analisi eseguite risulta che i trimetrici contengono 1.92 °[0] di clorato di magnesio + urotropina e quelli triclini contengono 85.5 °[0] di nitrato + urotropina.

Dunque si possono ottenere:

1° - *Cristalli misti trimetrici* di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina e $Mg(ClO_3)_2$ + urotropina, contenenti al *massimo* il 2 °[0] di $Mg(ClO_3)_2$ + urotropina;

2° - *Cristalli triclini* di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina e $Mg(ClO_3)_2$ + urotropina, contenenti al *massimo* l'85.5 °[0] di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina.

Esiste dunque una lacuna di miscibilità nella serie di cristalli misti.

Cristalli misti trimetrici non vennero misurati.

Fu eseguita invece la misura di quelli triclini, che si separano da soluzioni contenenti eguali quantità dei due sali.

Sono cristalli incolori, tabulari, secondo (100); molto più ricchi di forme del clorato + urotropina puro. Hanno un piano di sfaldatura difficile, ma perfetta secondo (100).

Classe di simmetria: ω_7 (olosimmetria del sistema triclino).

Forme: (100) (010) (001) (111) $(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}01)$ 211).

Costanti:

$$a : b : c = 1.01983 : 1 : 0.97202$$

$$A = 60^\circ\ 9'\ 20'',\ B = 76^\circ\ 23',\ C = 77^\circ\ 12'\ 40''\ .$$

IV. — Sali di cadmio.

Nitrato di cadmio + esametilentetrammina

$$Cd(NO_3)_2 \,.\, 5H_2O \,.\, C_6N_4H_{12} \,.$$

Questo composto si separa subito sotto forma di fine polvere cristallina, aggiungendo al nitrato di cadmio la soluzione concentrata di urotropina. Si nota un principio di scomposizione del sale di cadmio, ed i cristalli, che si formano, racchiudono un pò di idrato.

In 100 parti:

	Calcolato	Travato
Cd	24.80	25.18
N-amm.	12.0	11.61
NO_3	26.57	26.33

I cristalli misurabili hanno le dimensioni massime di qualche mm. Rarissimi quelli completi; di solito le faccette $(\bar{1}12)$ e $(11\bar{2})$ si scorgono appena al microscopico. Le misure eseguite si basano su tre cristalli abbastanza ben sviluppati. Le facce predominanti (001) e (110) raramente sono piane e riflettono quasi sempre immagini multiple. Non riscontrai alcuna sfaldatura.

Classe di simmetria: ω_6 (olesimmetria del sistema monoclino).

Forme: (011) (110) $(\bar{1}12)$ $(2\bar{1}1)$.

Costanti:

$$a : b : c : = 1.1006 : 1 : 1.1360$$
$$B = 49^0\ 45' \,.$$

Clorato di cadmio + esametilentetrammina

$$Cd(ClO_3)_2 \,.\, 5H_2O \,.\, C_6H_4H_{12} \,.$$

Cristalli incolori, talvolta biancastri per piccole quantità di idrato che racchiudono.

	Calcolato	Trovato
Cd	22.04	23.0
N	11.0	10.92
Cl	13.92	14.12

Individui di abito prismatico con terminazioni piramidali, poverissimi di forme, però tutte le facce al goniometro si presentano molto brillanti. Non fu osservata alcuna sfaldatura.

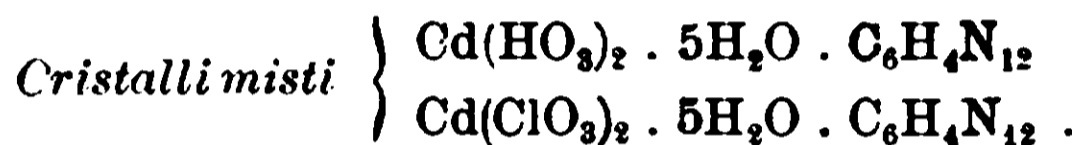
Classe di simmetria: ω_6 (olosimmetria del sistema monoclino).

Forme: (110) (011) (001).

Costanti:

$$a : b : c : = 1.0221 : 1 : 0.9764$$
$$B = 42^\circ \, 45' \, .$$

Allo scopo di stabilire una analogia più intima fra le due sostanze: nitrato di cadmio + urotropina e clorato di cadmio + urotropina ho provato a orientare una delle proiezioni in modo diverso. Non si riesce però conservando i simboli semplici, ad avere una maggior somiglianza fra i valori parametrici delle due sostanze.

$$\textit{Cristalli misti} \left\{ \begin{array}{l} Cd(HO_3)_2 \, . \, 5H_2O \, . \, C_6H_4N_{12} \\ Cd(ClO_3)_2 \, . \, 5H_2O \, . \, C_6H_4N_{12} \, . \end{array} \right.$$

Questi cristalli misti non si possono avere col solito metodo di lasciar cristallizzare la soluzione contenente i due sali puri. Succede una lenta decomposizione del sale di cadmio, che precipita come idrato. É necessario mescolare il nitrato ed il clorato ed alla soluzione aggiungere l'esametilentetrammina. Si separano allora dei cristalli contenenti clorato e nitrato; però il genere dei cristalli non mi permise una misura cristallografica.

V. — Sali di manganese.

Fu già dimostrato da Barbieri e Calzolari come il nitrato di manganese dia con esametilentetrammina un composto corrispondente alla formula: $Mn(NO_3)_2 \, . \, 10H_2O \, . \, 2C_6N_4H_{12}$.

Io ho preparato una soluzione concentrata, per quanto è possibile senza scompozione, di clorato di manganese allo scopo di vedere se anch'esso dà con esametilentetrammina un composto d'addizione. Sono riuscito infatti ad ottenere dei cristallini rosei, che all'aria imbruniscono rapidamente.

La loro separazione è facilitata dall'aggiunta di poco alcool. L'a-

nalisi di questi cristalli dimostra che la loro composizione è analoga a quella del nitrato + urotropina, cioè:

$$Mn(ClO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6H_4H_{12}$$

In 100 parti:

	Calcolato	Trovato
Mn	8.01	7.45—7.65
N	16.41	16.37

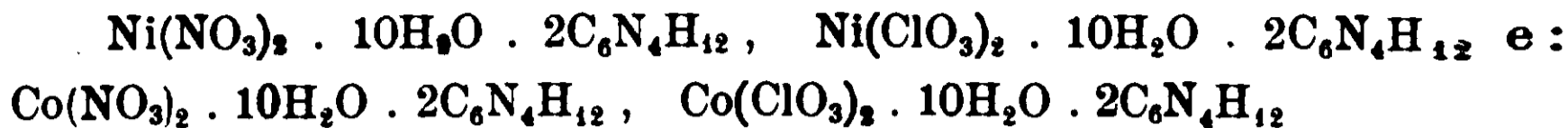
Si ha così l'esempio di un sale conosciuto solo in soluzione, che si riesce a fissare sotto forma solida mediante l'urotropina.

Data la piccolezza dei cristalli e la loro facile alterazione all'aria, non mi è stato possibile eseguire la loro misura.

Riassunto.

Nella tabella a pagina seguente sono riportate tutte le misure eseguite.

Nitrati + Esametilentetrammina	Clorati + Esametilentetrammina	Cristalli misti di Clorati e Nitrati + Esametilentetrammina
$Ni(NO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$ triclino a : b : c = 1.0265 : 1 : 0.9646 A = 60° 36′ B = 75° 29′ C = 78° 20′	$Ni(ClO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$ triclino a : b : c = 1.0392 : 1 : 0.9732 A = 60° 55′ B = 77° 15′ C = 77° 7′	Cristalli misti triclini di Nitrato 50 % + Clorato di Ni e urotropina 50 % a : b : c = 1.0271 : 1 : 0.9667 A = 61° 39′ B = 76° 23′ C = 77° 57′
$Co(NO_3)_2 . 16H_2O . 2C_6N_4H_{12}$ triclino a : b : c = 1.0136 : 1 : 0.9590 A = 60° 30′ B = 75° 33′ C = 77° 58′	$Co(ClO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$ triclino a : b : c = 1.0192 : 1 : 0.9636 A = 60° 34′ B = 75° 38′ C = 78° 1′	Cristalli misti triclini di Nitrato 50 % + Clorato di Co e urotropina 50 % a : b : c = 1.0266 : 1 : 0.9621 A = 60° 38′ B = 76° 30′ C = 77° 39′
$Mg(NO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$ trimetrico a : b : c = 0.8388 : 1 : 0.4894 (Misure di Billows)	$Mg(ClO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$ triclino a : b : c = 1.0240 : 1 : 0.9692 A = 60° 16′ B = 76° 33′ C = 77° 11′	Cristalli misti triclini di Nitrato 52 % + Clorato di Mg e nrotropina 48 % a : b : c = 1.0198 : 1 : 0.9720 A = 60° 9′ B = 76° 23′ C = 77° 13′
$Cd(NO_3)_2 . 5H_2O . C_6N_4H_{12}$ monoclino a : b : c = 1.1006 : 1 : 1.1360 B = 49° 45′	$Cd(ClO_3)_2 . 5H_2O . C_6N_4H_{12}$ monoclino a : b : c = 1.6221 : 1 : 0.9764 B = 42° 45′	—

Osservando i risultati ottenuti vediamo che fra i composti:
$Ni(NO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$, $Ni(ClO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$ e: $Co(NO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$, $Co(ClO_3)_2 . 10H_2O . 2C_6N_4H_{12}$
oltre all'eguaglianza di forma c'è perfetta corrispondenza di valori parametrici. Fra questi composti esiste l'isomorfismo perfetto: hanno composizione chimica analoga, identica forma cristallina, danno cristalli misti in tutti i rapporti. Un cristallo di $Ni(NO_3)_2$ + urotropina si accresce e diviene di dimensioni considerevoli in una soluzione di $Co(ClO_3)_2$ + urotropina. Considerando invece i sali di magnesio vediamo che, malgrado l'identica composizione chimica, differiscono notevolmente per la forma cristallina appartenendo a due sistemi differenti. Tuttavia confrontando due cristallini uno di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina ed uno di $Mg(ClO_3)_2$ + urotropina si vede che esiste una certa somiglianza di forma. Essi danno inoltre soluzioni solide in rapporti larghissimi e i cristalli misti, siano trimetrici (fino al 2 % di $Mg(ClO_3)_2$ + urotr.) siano triclini (fino al 85.5 % di $Mg(NO_3)_2$ + urotropina), hanno costanti molto vicine a quelle dei composti pnri.

Dunque il clorato di magnesio + urotropina è isodimorfo col nitrato di magnesio + urotropina. Malgrado la grandezza del gruppo comune nei due sali considerati si mantiene una diversità, già notata per molecole molto semplici. Ma mentre il nitrato di magnesio + urotropina differisce per la sua forma cristallina da l clorato di magnesio + urotr. e dà con questo cristalli misti solo entro determinati limiti, il clorato ha costanti cristallografiche vicinissime a quelle del nitrato di nichel e del nitrato di cobalto, ed oltre a dare, con questi sali, cristalli misti, si osserva che può dar luogo ad un accrescimento reciproco in soluzione. Il nitrato di magnesio + urotropina è forse quello che differisce per la sua costituzione molecolare dagli altri nitrati e clorati da me presi in esame. Anche i sali di cadmio differiscono fra loro rispetto alle costanti cristallografiche, però appartengono entrambi alla classe ω_6. Danno pure cristalli misti, ma non è possibile stabilire entro quali rapporti. Probabilmente anche questi due sali sono isodimorfi. Dallo studio eseguito risulta che i clorati ed i nitrati sono spesso isomorfi o isodimorfi.

La tendenza all'isomorfirsmo è però poco spiccata, tanto che anche in sali complessi, come quelli da me presi in esame, talvolta non si ha isomorfismo completo, ma solo isodimorfismo.

Padova. — Istituto di Chimica generale della R. Università

Il fencone in crioscopia.

Nota di TEMISTOCLE JONA.

Negli studi di crioscopia sono stati sperimentati come solventi parecchi chetoni di costituzione chimica disparatissima tra i quali recentemente (1) anche la canfora.

La nota parentela esistente tra essa ed il fencone, consigliava perciò anche lo studio di quest'ultimo, in continuazione delle ricerche ebullioscopiche di E. Rimini, tanto più che alcune sue proprietà fisiche lo rendono di più comodo impiego nelle consuete determinazioni dei pesi molecolari.

Il fencone, che servì per le esperienze, fu ricavato dall'olio di finocchio (P. E. 190 - 195) per trattamento con acido nitrico concentrato e successiva cristallizzazione (2).

Per averlo puro ed assolutamente esente di canfora, si preferì al metodo di Semmler che utilizza il sodio metallico (3), il metodo di Wallach (4) di rigenerazione dal semicarbazone preparato secondo il metodo Rimini dal corrispondente pernitroso-derivato (5).

Le sue costanti erano le seguenti:

P. E. 192° a 760 mm. $d_{18} = 0,948$

$n^{12}_{D} = 1,46375$. $n^{15,5}_{D} = 1,46325$

α^{18}_{D} + 59,65 (tubo di 1 decm.) per cui; essendo d = 0,948

$$[\alpha]^{18}_{D} = +62,93.$$

In soluzione d'alcool etilico a 95°, alla concentrazione di 14.1664 %
$[\alpha]^{13}_{D} = +69.00$. — Vi si sciolsero le seguenti sostanze accuratamente purificate: Toluolo, Naftalina, Canfene, Antracene, Benzile, Canfora, Tuione, Fenetolo, Acetato d'etile, Salicilato di metile, Fenolo, β — naftolo, Pirocatechina, Acido salicilico, benzoico, formico, valerianico, Anilina, Dietilanilina, Piridina, Chinolina, Alcool benzlico,

(1) Bull. Soc. Chim. de France (4) 11. p. 129-132; 546-552, 722-728; 993-1001.

(2) Annalen der Ch. Ph. 1891, 283. p. 130. 1892, 272 p. 102.

(3) Berichte d. dent. chem. Ges. 40 (1907) p. 4591.

(4) Annalen. d. Ch. Ph. 1908, *362*, p. 195: 1907. *353*. p. 209: 1909, *369* p. 63. Bull. Schimmel 1908, I, 191 e 1910 I. 179.

(5) Gazz. chim. ital. 30, I, 604 (1900).

etilico, isobutilico, Trimetilcarbinolo, Aldeide benzoica, Aldeide anisica, Nitrobenzolo, O-biclorobenzolo, Tiofene, Bromuro d'etilene, Cloroformio.

Anzitutto si determinò la costante ricavandola dai dati forniti, a concentrazione media, dalle sostanze aventi comportamento più regolare; in seguito si studiò il comportamento degli altri corpi di funzionalità differente.

Risultò chè il fencone, che è dotato di notevole proprietà solvente e che si ottiene facilmente puro, si presta assai bene per le determinazioni crioscopiche.

Mentre la costante ebullioscopica del fencone (59,4) è assai prossima a quella della canfora [1] (58,5), la costante crioscopica ($K = 68$) è invece assai più piccola, avendo quella della canfora uno dei valore più elevati ($K = 490$) tra quelle dei solventi che sono stati proposti per la determinazione dei pesi molecolari.

Sostituendo nella formola $K = 0,02 \frac{T^2}{W}$ il valore trovato sperimentalmente per K, risulta pel fencone un calore latente di fusione eguale a calorie 22,86 mentre per la canfora si ha solamente calorie 8,24.

Noto il calore latente di fusione del fencone, si calcolò facilmente il suo calore latente di vaporizzazione.

Forcrand [2]. generalizzando la formula di Trouton, ha dimostrato che se si designa con L il calore di vaporizzazione d'una molecola liquida, con S il calore di fusione di questa molecola solida, e con T la temperatura di ebollizione normale in gradi assoluti, si ha $\frac{L + S}{T} = 32,21$.

Il peso molecolare del fencone è 152, il suo calore latente di fusione è 22,86. Chiamando L il suo calore latente di vaporizzazione si ha: $\frac{152 \times 22,86 + 152\,L}{273 + 192} = 32,1$.

Da cui $L = 75,34$ valore che concorda abbastanza bene con quello trovato sperimentalmente coll'ebullioscopia ($L = 73$), sebbene, a rigore, la formula di Forcrand dia il valore del calore latente di vaporizzazione d'un corpo al punto di fusione di questo corpo.

(1) Gazz. chim. ital. XXXVII P. II°.
(2) Comptes Rendus de l'Acad. d. Sciences 132, p. 879 (1901).

Il calore di vaporizzazione della canfora ricavato dalla costante ebullioscopica è invece di 80 calorie.

Calcolando le costanti crioscopiche del fencone e della canfora secondo la « legge generale del congelamento » di Raoult, essendo 152 il loro peso molecolare, si ottiene per entrambi $K = 152 \times 0,62 = 95,76$, valore che dimostra che anche per questi corpi come per numerosi altri la legge non è vera [1].

Le sostanze di varia funzione chimica sciolte nel fencone si comportano generalmente in modo abbastanza regolare. Peraltro:

1° L'abbassamento molecolare degli alcooli, già a deboli concentrazioni è un po' più basso del normale e diminuisce, ma non molto col crescere della concentrazione.

2° I fenoli dànno pure un abbassamento inferiore al normale che però cresce col crescere della concentrazione. Il loro studio va continuato specialmente in relazione ai lavori di Tardy [2].

3° In modo analogo agli alcoli si comportano gli acidi, tranne l'acido salicilico che si comporta come i fenoli.

4° Le altre sostanze sciolte, dànno come si è detto, degli abbassamenti abbastanza regolari, specie a concentrazioni piccole e medie.

Le basi per altro, forniscono per lo più abbassamenti leggermente inferiori già a piccole concentrazioni; al contrario dell'acetato d'etile della canfora e del tuione che li dànno piuttosto elevati a piccole concentrazioni, ma che diventano normali a concentrazioni medie.

I risultati numerici ottenuti colle determinazioni crioscopiche sono riferiti nelle seguenti tavole:

1. — Esperienze col *Toluolo* $C_6H_5 . CH_3 = 92$ P. M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	*K*
1	7,28	0,0258	0,354	0,257	66,70
2	»	0,0522	0,718	0,513	65,87
3	»	0,0786	1,079	0,765	65,20
4	»	0,1050	1,442	1,017	64,87
5	»	0,1318	1,947	1,270	64,53

(1) T. Iona. Gazz. chim. ital. XXXIX (1909), parte II.
(2) Bull. Soc. chim. d. France III (1902), *37*, p. 603.

2. — Esp. con *Naftalina* $C_{10}H_8$ = 128 P.M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	K
6	6,80	0,0120	0,18	0,100	72,53
7	»	0,0244	0,36	0,195	70,00
8	»	0,0382	0,56	0,295	67.22
9	»	0,0734	1,08	0,565	66,99
10	»	0,1202	1,76	0,905	65.53
11	»	0,2188	3,21	1,585	63,05
12	»	0.2864	4,21	2,030	61,69
13	7,06	0,3686	5,22	2,455	60,18
14	»	0,4744	6,71	3,110	59,24
15	»	0,6390	9,05	4,090	57,84
16	»	0,7781	11,02	4,830	56,09

3. — Esp. con *Canfene* $C_{10}H_{16}$ = 136 P.M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	K
17	6,66	0,0366	0,550	0,278	69,00
18	»	0,0666	1,000	0,490	66,50
19	»	0,1916	2,876	1,358	64,20
20	»	0,4620	6,93	3,173	62 16
21	»	0,5950	8,933	3,887	59,17
22	»	0,7304	10,960	4,562	56,57

4. — Esp. eon *Antracene* $C_{14}H_{10}$ = 178 P.M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	K
23	10,00	0.0250	0,250	0,100	71,20
24	»	0,1122	1.122	0,442	70,12
25	»	0,1555	1,555	0,608	69,59
26	»	0,2150	2,150	0,825	68,30

5. — Esp. con *Benzile* $(C_6H_5CO)_2$ = 210 P.M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	K
27	6,29	0,0452	0,716	0,260	75,98
28	»	0,0629	1,000	0,342	72,00
29	»	0,0723	1,150	0,382	70,00
30	»	0,1132	1,790	0,780	67,68

6. — Esp. con *Canfora* $C_{10}H_{16}O$ = 152 P.M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	K
31	8,38	0,0578	0,689	0,358	77,79
32	»	0,0922	1,100	0,556	76,81
33	»	0,2236	2,668	1,262	71,89
34	»	0,3224	3,847	1,775	70,12
35	»	0,4198	5,009	2,273	69,29
36	»	0,6390	7,625	3,355	66,87
37	»	0,9124	10,887	4,635	64,70

7. — Esp. con *Tuione* $C_{10}H_{16}O$ = 152 P.M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	K
38	7,19	0,0518	0,720	0,420	88,61
39	»	0,1010	1,404	0,725	78,45
40	»	0,1526	2,122	1,025	73,40
41	»	0,2556	3,554	1,585	67,77
42	»	0,3880	5,396	2,250	53,36
43	»	0,5154	7,168	2,890	61,20
44	»	0,6418	8,926	3,465	59,00
45	»	0,7792	10,837	4,090	57,36
46	»	0,9018	12,542	4,595	55,68

8. — Esp. con *Fenetolo* $C_6H_5O\ C_2H_5$ = 122 P.M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	*a*	K
47	6,46	0,0143	0,22	0,130	71,80
48	»	0,0290	0,44	0,260	70,65
49	»	0,0580	0,89	0,505	68,62
50	»	0,0874	1,35	0,735	66,27
51	»	0,1760	2,72	1,390	62,24
52	»	0,2648	4,09	2,010	59,82
53	»	0,4028	5,75	2,730	57,88
54	»	0,4939	7,05	3,290	56,88

9. — Esp. con *Acetato d'etile* $CH_3COOC_2H_5 = 88$ P.M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
55	8,62	0,0682	0,791	0,690	76,74
56	»	0,0902	1,046	0,900	75,68
57	»	0,1128	1,308	1,110	74,64
58	»	0,1356	1,573	1,335	74,68
59	»	0,1580	1,832	1,510	72,89
60	»	0.1812	2,102	1,740	72,34
61	»	0,2250	2,610	2,100	70,80
62	6,67	0,2506	5,757	2,990	70,03
63	»	0,3578	5,364	4,045	66,35
64	»	0,4212	6,314	4,565	63,61

10. — Esp. con *Salicilato di metile* $C_6H_4 . OH - COOCH_3 = 152$ P.M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
65	7,39	0,0334	0,451	0,220	73,99
66	»	0,1002	1,356	0,625	70,06
67	»	0,1330	1,799	0,808	68,24
68	»	0.1664	2,251	1,000	67,50

11. — Esp. con *fenolo* $C_6H_5OH = 94$ P. M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
69	7,84	0,0318	0,045	0,248	57,60
70	»	0,1960	2,500	1,555	58.46
71	»	0.3894	4,877	3,150	60,74
72	»	0,5560	7,091	4,596	61,00

12. — Esp. con *β-naftolo* $C_{10}H_7.OH = 144$ P. M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
73	7,16	0,0421	0,588	0,202	49,47
74	»	0,1147	1,601	0,608	54,66
75	»	0,2093	2,923	1,140	56,15
76	»	0,3043	4,250	1.664	36.38
77	»	0,4527	6,322	2,522	57,43
78	»	0,6065	8,470	3,442	58,51

13. —Esp. con *pirocatechina* $C_6H_4(OH)_2$ = 110 P. M.

N d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
79	6,66	0,0526	0,789	0,386	52,76
80	»	0,1060	1,590	0,812	56,12
81	»	0.1430	2,147	1,108	56.38
92	»	0,2372	3,560	1,906	58,86
83	»	0,3098	4,650	2,516	59,51
84	»	0,3966	5,950	3,272	60,44

14. — Esp. con *acido salicilico* $C_6H_4(OH)COOH$ = 138 P. M.

N d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
85	6.50	0,0526	0,789	0,386	52,76
86	»	0,1396	2,147	0,956	61,42
87	»	0,2102	3,235	1,480	63,45
88	»	0,3180	4,892	2,286	64,49
89	»	0,4434	6,815	3,264	66,03
90	»	0,6408	9,858	4,750	66,40

15. — Esp. con *acido benzoico* $C_6H_5.COOH$ = 122 P. M.

N d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
91	7,07	0.0542	0,724	0,354	60,00
92	»	0,1236	1,74	0,876	61,13
93	»	0,0638	3,77	1,855	60,00

16. = Esp. con *acido formico* H.COOH = 46 P. M.

N d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
94	10,10	0,0621	0,615	0,822	61,5
95	»	0,1242	1,230	1,611	60,2
96	»	0,1870	1,851	2,374	58,9
97	»	0,2325	2,500	3,135	57,7
98	»	0,3453	3,121	3,827	56,4

17. — Esp. con *acido valerianico* C_4H_9COOH = 102 P. M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost. $^0/_0$	a	K
99	10,00	0,0620	0,620	0,403	66,6
100	»	0,1305	1,305	0,831	65,0
101	»	0,2000	2,00	1,256	64,1
102	»	0,2450	2,45	1,496	62,3
18. — Esp. con *anilina* $C_6H_5.NH_2$ = 93 P. M.					
103	8,17	0,0200	0,245	0,174	66,60
104	»	0,0400	0,489	0,346	65,70
105	»	0,0802	0,981	0,681	64,83
106	»	0,1198	1,466	0,993	63,01
107	»	0,1598	1,955	1,30	61,81
108	»	0,2404	2,942	1,92	60,68
109	»	0,3186	3,900	2,525	60,21
110	»	0,4386	5,370	3,430	59,41
111	»	0,5590	6,840	4,270	58,03
19. — Esp. con *dietilanilina* $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ = 149 P. M.					
112	7,36	0,0620	0,842	0,407	71,88
113	»	0,0928	1,260	0,595	70,30
114	»	0,1540	2,092	0,972	69,22
115	»	0,2462	3.345	1,510	67,25
116	»	0,3690	5,013	2,190	65,08
117	»	0,5220	7,092	3,035	63,76
118	»	0,8326	12,337	4,597	60,55
20. — Esp. con *piridina* C_6H_5N = 79 P. M.					
119	6'51	0,0116	0,178	0,150	66,50
120	»	0,0325	0,500	0,398	63,00
121	»	0,0694	1,066	0,830	61,00
122	»	0,1394	2,095	1,565	59,00
123	»	0,2046	3,142	2,257	56,70
124	»	0,2702	4,150	2,805	53,38
125	»	0,3684	5,658	3,695	51,58

21. — Esp. con *chinolina* C_9H_7N = 129 P. M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost °/o	a	X
126	6,56	0,0203	0,310	0,160	66,50
127	»	0.0406	0,618	0,308	64,20
128	»	0,0810	1,234	0,602	63,00
129	»	0,1222	1,862	0,880	61,00
130	»	0,1620	2,469	1,150	60,07
131	»	0,2450	3,734	1,695	58,54
132	»	0,3268	4,981	2,215	57,35
133	»	0,4496	6.853	2,965	55,80

22. — Esp. con *alcol benzilico* $C_6H_5.CH_2OH$ = 108 P. M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost °/o	a	X
134	6,63	0,0348	0.524	0,292	60,08
135	»	0,0800	1,206	0,664	59,43
136	»	0,1146	1,728	0,948	59,23
137	»	0,1491	2.253	1,212	58,08
138	»	0,1846	2,784	1,482	57,49
139	»	0,2556	3,855	1,992	55,80
140	»	0,3258	4,914	2.948	53,94
141	»	0,3958	5,954	2,960	53,37
142	»	0,5024	7,562	3,600	21,41

23. — Esp. con *alcool etilico* C_2H_5OH = 46 P. M.

N. d'ord.	Gr. solv.	Gr. sost.	Sost °/o	a	X
143	12,11	0,0607	0,501	0,643	59,00
144	»	0,1861	1,500	1,907	58,49
145	»	0,3033	2,305	3,138	57,62
146	»	0.3495	3,172	4,512	55,79
147	»	0,6072	5,014	5,865	53.80
148	»	0,8503	7,022	7,630	50,00
149	»	1,1190	9,241	9,263	46,12
150	»	1,3708	11,320	10,210	41,49

24. — Esp. con *alcool isobutilico* $C_4H_{10}O$ = 74 P. M.

N. d'ord.	gr. selv.	gr. sost.	sost. %	a	K
151	10,17	0,0528	0,520	0,412	58,72
152	»	0,1527	1,600	1,255	58,05
153	»	0,2657	2.612	2,003	56,71
154	»	0,4170	4,100	3,073	55.46

25. — Esp. con *trimetilcarbinolo* $(CH_3)_3$ COH = 74 P. M.

N. d'ord.	gr. selv.	gr. sost.	sost. %	a	K
155	10,15	0,0507	0,500	0,395	58,51
156	»	0,1535	1,512	1,185	58,00
157	»	0,2561	2,523	1,950	57,19
158	»	0,3867	3,810	2,882	55,97
159	»	0,5328	5,250	3,900	54,97

26. — Esp. con *aldeide benzoica* C_6H_5 . COH = 106 P. M.

N. d'ord.	gr. selv.	gr. sost.	sost. %	a	K
160	10,00	0,0250	0,25	0,170	72,08
161	»	0,0500	0,50	0,336	70,08
162	»	0,1000	1,00	0,643	68,15
163	»	0,2002	2,00	1,210	64,13
164	»	0,3500	3,50	2,050	62,08
165	»	0,6002	6,00	3,345	59,09

27. — Esp. con *aldeide anisica* C_6H_4 . OCH_3 . COH = 136 P. M.

N. d'ord.	gr. selv.	gr. sost.	sost. %	a	K
166	11,72	0,0293	0,250	0,130	70,70
167	»	0,0800	0,682	0,330	65,75
168	»	0,1608	1,372	0,665	65,91
169	»	0,2812	2,399	1,118	63,37
170	»	0,4016	3,426	1,565	62,13
171	»	0,3614	4,790	2,095	59,46
172	»	0,8072	6,887	2,972	58,68
173	»	1,0514	8,970	3,747	56,80

28. — Esp. con *nitrobenzolo* $C_6H_5 . NO_2$ = 123 P. M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. $^0I_0$	a	K
174	6,81	0,0366	0,537	0,308	70,50
175	»	0,0732	1,074	0,616	70,50
176	»	0,1100	1,615	0,897	68,25
177	»	0,1472	2,161	1,188	67,60
178	»	0,1844	2,707	1,476	67,04
179	»	0,2224	3,265	1,725	65,06
180	»	0,2602	3,820	1,958	63,00
181	»	0,2986	4,384	2,200	61,71
182	»	0,3746	5,500	2,705	60,48
183	»	0,4498	6,604	3,200	59,60
184	»	0,5264	7,729	3,675	58,47
185	»	0,6814	10,006	4,585	56,36

29. — Esp. con *o-biclorobenzolo* $C_6H_4CI_2$ = 147 P. M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. $^0I_0$	a	K
186	7,48	0,0326	0,435	0,210	70,83
187	»	0,0666	0,890	0,420	69,34
188	»	0,1000	1,417	0,630	69,27
189	»	0,1326	1,775	0,821	68,00
190	»	0,1998	2,671	1,200	66,04
191	»	0,2636	3,524	1,580	63,82
192	»	0,3628	4,850	2,040	61,82
193	»	0,4638	6,200	2,585	61,28
194	»	0,6006	8,029	3,320	60,78
195	»	0,7384	9,871	3,980	57,91

30. — Esp. con *tiofene* C_4H_4S = 84 P. M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. $^0I_0$	a	K
196	10,00	0,0220	0,22	0,183	70,10
197	»	0,1000	1,00	0,798	67,00

31. — Esp. con *bromuro d'etilene* $C_2H_4Br_2$ = 188 P. M.

N. d'ord.	gr. solv.	gr. sost.	sost. %	a	K
198	10,00	0,1015	1,316	0,380	70,31
199	»	0,1620	1,620	0,603	70,00
200	»	0,2223	1,223	0,810	68,95

32. — Esp. con *cloroformio* $CH\,Cl_3$ = 119,5 P. M.

201	10,11	0,0236	0,233	0,146	74,22
202	»	0,1245	1,231	0,725	70,35
203	»	0,0325	2,300	1,286	66,82

Medie.

Toluolo	(Determinazione	1 e 2)	66,30
Naftalina	»	6, 7, 8, 9, 10, 11, 12	66,72
Canfene	»	17, 18, 19	66,57
Antracene	»	23, 24, 25, 26	69,80
Benzile	»	28, 29, 30	69,89
Canfora	»	33, 34, 35, 36	69,54
Tnione	»	40, 41, 42	68,17
Fenetolo	»	47, 48, 49, 50, 51	67,92
Acetato d'etile	»	59, 60, 61, 62, 63, 64	69,42
Salicilato di metile	»	66, 67, 68	68,60
Anilina	»	103	66,60
Dietilanilina	»	112, 113, 114, 115, 116	68,76
Piridina	»	119	66,50
Chinolina	»	127	66,50
Aldeide benzoica	»	161, 162, 163, 164	68,61
Aldeide anisica	»	167, 168, 169	67,45
Nitrobenzolo	»	175, 176, 177, 178, 179, 180	68,16
Tiofene	»	197, 198	68,55
Bromuro d'etilene	»	199, 200, 201	68,55
Cloroformio	»	203, 204	68,58
o-biclorobenzolo	»	187, 188, 189, 190, 191, 192	67,88
		Media generale	68,10

Pavia. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali.

Nota VIII. di G. CIAMICIAN e C. RAVENNA (1).

Colle esperienze finora descritte nelle nostre precedenti Memorie (2) abbiamo sempre studiato il contegno dei composti organici nelle piante adulte alle quali le sostanze venivano o inoculate allo stato solido nel fusto o fatte assorbire per la via delle radici. Con entrambi i sistemi abbiamo avuto, in alcuni casi degli indizi in altri si potè dare la prova che facendo assorbire alle piante certe sostanze aromatiche si formano, nell'interno delle piante stesse, i relativi glucosidi.

Ci è sembrato ora interessante di studiare se un simile risultato si fosse ottenuto anche sui semi germinanti. Abbiamo a tal fine prescelto i semi di mais, frumento, fagioli, lupino, veccia: le sostanze sperimentate furono: la saligenina, l'idrochinone, la pirocatechina, l'alcool benzilico, l'acido gallico ed il tannino.

Saligenina. — Questa sostanza, che ci aveva dato colle piante adulte i migliori risultati, venne presa, per le piantine germinanti, in speciale considerazione. Le prove vennero eseguite col lupino, la veccia, il mais ed i fagioli.

Esperienze sul lupino. — Per le prime prove col lupino vennero messi a rigonfiare nell'acqua, il 2 marzo, per 24 ore, alcuni semi e furono quindi posti a germinare su carta da filtro alla luce. A germinazione iniziata, cioè l'11 marzo, si cominciò a bagnare la carta, sistematicamente, con soluzione di saligenina a 1 per mille. Le piantine però dimostrarono di non sopportare il trattamento, così che dopo 5 giorni accennarono ad appassire. L'esperienza venne perciò abbandonata.

(1) Con questa Memoria inizieremo una nuova serie di pubblicazioni relative a studi sulle piante germinanti e sugli enzimi vegetali.

(2) Memorie della R. Accademia di Bologna serie VI. tomo 5, pag. 29 (1907-08); serie VI. tomo 6, pag. 129 (1908 09); serie VI, tomo 7, pag. 143 (1909-10); serie VI, tomo 8, pag. 47 (1910-11); serie VI, tomo 9, pag. 71 (1911-12); serie VI, tomo 10, pag. 143 (1912-12); serie VII, tomo 1 pag. 339 (1913-14) — Vedasi anche: Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, XVIII, I, 410 (1909); XVIII, 2,594 (1909); XX, I, 392 (1911); XX, 1. 614 (1911).

Abbiamo tentato allora di abituare le piantine alle saligenina immergendo i semi, prima della germinazione, per 24 ore. anzichè nell'acqua, nella soluzione di saligenina a 1 per mille e facendoli germinare in presenza della soluzione stessa. Là germinazione si iniziò regolarmente come nell'esperienza precedente, ma alla distanza di pochi giorni, anche in questo caso, le piantine morirono.

Da queste esperienze è dunque risultato che la soluzione di saligenina adoperata, pur non danneggiando l'inizio della germinazione, determina un ostacolo all'ulteriore sviluppo delle giovani piante.

Esperienze sulla veccia. — Con questi semi venne eseguita una sola prova iniziata il 16 marzo colle modalità descritte per la seconda esperienza sui lupini; cioè vennero immersi nella soluzione di saligenina a 1 per mille, per 24 ore, alcuni semi, che furono posti a germinare alla luce. su carta da filtro bagnata colla soluzione stessa di saligenina. Il risultato fu analogo a quello ottenuto coi lupini; cioè mentre la saligenina. non impedì la germinazione dei semi, determinò in pochi giorni la morte delle piantine.

Esperienze sul mais. — Le esperienze di germinazione col mais vennero eseguite prima in piccolo, poi sopra più larga scala.

Nell'esperienza in piccolo si posero a germinare alcuni semi, alla luce, sopra carta da filtro bagnata con acqua ed a germinazione iniziata si eseguì il trattamento con saligenina a 1 per mille. Le piantine si svilupparono regolarmente senza dare il minino segno di sofferenza.

Per la prova in grande si adoperò 1 Kg. di semi che vennero posti a germinare su carta da filtro bagnata con acqua, alla luce. L'esperienza venne iniziata il 26 aprile. Quando le piantine avevano raggiunto un certo sviluppo, cioè il 7 maggio, si cominciò a bagnare sistematicamente la carta con soluzione di saligenina a 1 per mille sino al 30 maggio giorno in cui, a germinazione quasi ultimata, le piantine vennero prelevate. La quantità di soluzione fornita complessivamente fu di 5 litri, vale a dire 5 gr. di saligenina. Il peso complessivo delle piantine era di gr. 2800.

Per vedere se dalla saligenina avesse preso origine la salicina, analogamente a quanto avevamo dimostrato per il mais adulto, abbiamo innanzi tutto preparato un estratto acquoso. A tal fine le pian-

tine, lavate con acqua, vennero immerse, senza triturarle, a poco alla volta, per qualche minuto nell'acqua in ebollizione, allo scopo di distruggere gli enzimi che potevano eventualmente determinare la scissione del glucoside. Le piante vennero quindi ridotte a poltiglia estratte con acqua, spremute al torchio; il liquido acquoso ottenuto fu riunito all'acqua in cui era avvenuta la scottatura e il tutto concentrato a piccolo volume. Il liquido così ottenuto venne estratto ripetutamente con etere allo scopo di spogliarlo della saligenina libera eventualmente esistente. L'estratto etereo si rese alcalino con carbonato sodico e fu estratto di nuovo con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo cristallino misto ad una sostanza oleosa del peso di 1 decigrammo. Dava la reazione della saligenina col cloruro ferrico; ma in causa della piccola quantità e delle impurezze che l'accompagnavano non si potè ricristallizzàre per farne il punto di fusione.

Il liquido alcalino residuo dell'estrazione eterea venne acidificato con acido solforico ed estratto di nuovo con etere per vedere se una parte della saligenina fosse stata ossidata ad acido salicilico. L'estratto, in piccolissima quantità, diede però col cloruro ferrico, una colorazione incerta.

Allo scopo di vedere se nel liquido primitivo dal quale venne estratta la saligenina, si trovasse un glucoside simile alla salicina, si riscaldò all'ebollizione fino ad eliminare l'etere e vi si aggiunse, dopo raffreddamento. un poco di emulsina. Dopo 24 ore di riposo il liquido venne estratto con etere; l'estratto etereo, disciolto in acqua, fu reso alcalino con carbonato sodico e nuovamente estratto con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo cristallino che seccato nel vuoto, pesava gr. 0,2. Dava la reazione della saligenina e ricristallizzata dal benzolo fondeva a 86° che è il punto di fusione, dato dagli autori, per la saligenina.

Il liquido alcalino residuo di quest'ultima estrazione venne acidificato con acido solforico ed esaurito con etere. Si ottenne un residuo sciropposo che sciolto in acqua e trattato con cloruro ferrico diede una colorazione che non ci indicò con nettezza la presenza dell'acido salicilico.

Dalle esperienze sul mais risulta dunque che facendo assorbire la saligenina per la via delle radici alle piante germinanti, si forma

la salicina, analogamente a quanto abbiamo osservato inoculando la stessa sostanza nel fusto delle piante adulte.

Esperienze sui fagioli. — Anche coi fagioli si eseguì dapprima una prova in piccolo, poi delle esperienze su più larga scalà.

Per la prova in piccolo si posero il 2 marzo a germinare, alla luce, alcuni semi, su carta bagnata. A germinazione iniziata, cioè l'11 marzo si cominciò ad innaffiare sistematicàmente con soluzione di saligenina a 1 per mille. Le piantine, che si erano conservate in ottimo stato, vennero prelevate il 25 marzo. Si immersero per qualche minuto nell'acqua bollente allo scopo di distruggere gli enzimi, quindi le piantine triturate vennero poste a dirigere nello stesso liquido che fu filtrato ed esaurito con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo che disciolto in acqua dava debolmente la reazione della saligenina.

Il liquido residuo dell'estrazione eterea venne liberato dall'etere quindi trattato con un poco emulsina. Dopo 24 ore si esaurì di nuovo con etere e si ottenne un estratto che, sciolto in poca acqua, dava col eloruro ferrico, intensamente la reazione della saligenina.

Ciò prova che anche nell'esperienza coi fagioli germinanti si trovava, accanto a una traccia di saligenina libera, una certa quantità di salicina.

Per stabilire il rapporto fra la saligenina rimasta libera e quella combinata, si pose a germinare alla luce, il 29 marzo, su carta da filtro bagnata, 1 Kg. di fagioli. A germinazione avanzata, cioè il 20 aprile, si cominciò ad innaffiare sistematicamente le piantine con soluzione di saligenina a 1 per mille, fino al 13 maggio, giorno in cui le piantine furono prelevate. La quantità totale di soluzione somministrata fu di 10 litri, pari a gr. 10 di saligenina. Le radici vennero lavate e asciugate fra carta. Il peso totale delle piantine era di gr. 2200.

Il materiale venne ridotto a poltiglia e messo a digerire in acqua fredda; la massa torchiata, concentrata nel vuoto a piccolo volume ed il liquido estratto ripetutamente con etere. L'estratto etereo venne sciolto in acqua, filtrato, reso alcalino con carbonato sodico e nuovamente estratto con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo cristallino del peso di gr. 0,3. Esso dava la reazione della saligenina col cloruro ferrico e cristallizzato dal benzolo

fondeva a 86° (saligenina). Il liquido alcalino dal quale venne estratta la saligenina libera fu acidificato con acido solforico e nuovamente estratto con etere. Si ottenne un residuo sciropposo che dava col cloruro ferrico la reazione dell'acido salicilico.

Il liquido primitivo dal quale era stata estratta la saligenina libera, venne trattato, dopo evaporazione dell'etere con un poco di emulsina e lasciato in riposo per 24 ore. Si estrasse quindi con etere e seguendo il procedimento precedente si ottenne, dall'estratto reso alcalino, un piccolissimo residuo che dava appena la reazione della saligenina e dall'estratto acido, un residuo cristallino (gr. 0,1) che, sciolto in acqua, dava col cloruro ferrico la reazione dell'acido salicilico.

Questa esperienza ci ha dato dunque un risultato alquanto diverso da quello ottenuto nella prova in piccolo, nella quale si ritrovò soltanto una traccia di saligenina libera e una quantità notevole di glucoside, mentre nell'esperienza in grande la quantità di saligenina allo stato di glucoside fu esigua e relativamente rilevante quella libera.

Abbiamo ritenuto che la causa di questa contraddizione fosse da ricercarsi nelle condizioni in cui venne preparato l'estratto acquoso delle piante, cioè nel primo caso a caldo, nel secondo a freddo. La digestione a freddo avrebbe quindi permesso agli enzimi delle piante di scindere il glucoside. Per dare la prova di questa supposizione abbiamo ripetuto l'esperienza coi fagioli e questa volta tanto alla luce, come al buio.

Per l'esperienza alla luce si pose a germinare, il 18 giugno, mezzo kg. di fagioli.

Il 22 giugno, a germinazione iniziata, si cominciò a bagnare sistematicamente i semi con soluzione di saligenina a 1 per mille. Le piantine vennero prelevate il 5 luglio dopo aver loro somministrato, complessivamente, 10 litri di soluzione. Il peso totale delle piantine era di gr. 1450. Con esse venne preparato un estratto acquoso ponendole prima, senza triturarle, nell'acqua in ebollizione. Seguendo quindi il metodo precedentemente descritto si ottenne una piccolissima quantità di saligenina libera riconosciuta alla reazione col cloruro ferrico, ma che non potè essere cristallizzata. Per trattamento con emulsina si ottennero gr. 0,2 di residuo cristallino che

cristallizzato dal benzolo fondeva a 86° ed era quindi costituito da saligenina proveniente da un glucoside. Tanto dall'estratto diretto, come da quello ottenuto dopo il trattamento coll'emulsina si ebbe la reazione dell'acido salicilico.

L'esperienza al buio venne iniziata il 4 luglio, anch'essa sopra mezzo kg. di semi. La quantità totale di saligenina somministrata dal 9 luglio, giorno in cui si cominciò l'innaffiamento, al 25 luglio, giorno della raccolta, fu di gr. 8. Le piantine pesavano gr. 2325. Il risultato fu analogo al precedente; si ottenne cioè una piccolissima quantità di saligenina libera ed una quantità più rilevante (gr. 0,2) di saligenina combinata allo stato di glucoside. Anche in questo caso si ebbe la reazione dell'acido salicilico tanto nell'estratto diretto, come dopo l'aggiunta di emulsina.

Queste ultime prove dimostrano che la saligenina si trovava nelle piantine germinanti per la maggior parte allo stato di glucoside. Non si può anzi escludere che tutta la saligenina fosse contenuta in tale statò poichè è verosimile che la piccola quantità trovata libera fosse dovuta a traccie della sostanza rimaste aderenti alle radici.

Alcool benzilico. — Con questa sostanza si eseguì dapprima un'esperienza in piccolo sopra il mais ed i fagioli allo scopo di vedere se i germogli sopportavano il trattamento senza soffrire. Si posero a tal fine in due germinatoi, il 27 aprile, rispettivamente 20 semi di fagioli e 20 di mais. Il 7 maggio si cominciò ad innaffiare i germogli con una miscela di 1 gr. di alcool benzilico in 1 litro d'acqua fornendo. in 10 giorni, gr. 0,5 di sostanza. Alcuni giorni dopo il trattamento esalava dal germinatoio un grato odore che ricordava quello dei fiori di datura. Le piantine non mostrarono di soffrire affatto. L'esperienza venne perciò ripetuta in grande, sui soli fagioli.

Si pose a tal fine a germinare su carta da filtro, il 25 maggio, mezzo kg. di fagioli. Dopo una settimana si cominciò ad inaffiare con alcool benzilico a 1 per mille. Il trattamento durò dal 2 al 22 giugno fornendo complessivamente gr. 12 di sostanza. Il peso delle piantine, al momento della raccolta, era di gr. 1900. Le piantine, dopo lavate ed immerse per qualche minuto nell'acqua bollente, vennero estratte con acqua; il liquido acquoso si concentrò nel vuoto a piccolo volume e si estrasse ripetutamente con etere. Per evaporazione

del solvente si ottenne un residuo oleoso che venne trattato con carbonato sodico diluito e nuovamente estratto con etere. Per identificare nell'estratto l'alcool benzilico, abbiamo tentato di trasformarlo in acido benzoico ossidando colla miscela di Beckmann, col procedimento altrove descritto. Si ottenne una piccolissima quantità di prodotto dal quale non si potè avere alcun indizio della presenza di acido benzoico. Ciò era del resto prevedibile poichè l'alcool benzilico eventualmente rimasto libero sarà stato trascinato col vapore nella distillazione.

Per vedere se nelle piante si fosse formato dall'alcool benzilico un corpo di natura glucosidica, si fece bollire per mezz'ora, con acido cloridrico diluito il liquido residuo dell'estrazione eterea primitiva. Dopo raffreddamento si estrasse con etere, il residuo venne reso alcalino con carbonato sodico ed estratto di nuovo. L'estratto etereo oleoso venne bollito per mezz'ora colla miscela di Beckmann e il prodotto si estrasse con etere. Per evaporazione del solvente si ebbe un piccolissimo residuo oleoso che seccato nel vuoto, solidificò in cristalli bianchi. Abbiamo tentato di ricristallizzarli dall'acqua, ma si ottenne una quantità così piccola di prodotto da non poterne determinare il punto di fusione. Abbiamo perciò cercato di identificarlo mediante il trattamento con carbonato sodico diluitissimo e cloruro ferrico. Si ottenne un precipitato carnicino che ci indicò la presenza di acido benzoico.

Da questa esperienza è perciò risultato che nei semi germinanti trattati coll'alcool benzilico si è formata una traccia di un composto che dà alcool benzilico per ebollizione con acido cloridrico. Ciò analogamente a quanto fu da noi altra volta riscontrato per inoculazione dell'alcool benzilico nel mais e per innaffiamento dei fagioli adulti colla stessa sostanza.

Idrochinone. — Anche coll'idrochinone si eseguì prima un'esperienza in piccolo, poi una su più larga scala. Per la prova in piccolo si sperimentò il mais ed i fagioli. Si posero a tal fine a germinare il 27 aprile, rispettivamente 20 semi di mais e 20 di fagioli. Il 7 maggio si cominciò ad innaffiare i germogli con soluzione di idrochinone a 1 per mille. Le piantine di mais dimostrarono alcuni giorni dopo il trattamento, qualche sofferenza mentre quelle di fagioli si svilupparono in modo normale.

Fu perciò eseguita l'esperienza in grande sui fagioli. Si pose a

tal fine il 25 maggio a germinare alla luce mezzo kg. di semi e dopo una settimana si cominciò a innaffiare sistematicamente colla soluzione di idrochinone a 1 per mille. Le piantine vennero raccolte il 18 giugno e pesavano gr. 2200. La quantità totale di idrochinone somministrata fu di gr. 12.

Le piantine, dopo lavate ed immerse per qualche minuto nell'acqua bollente, vennero triturate, estratte con acqua ed il liquido acquoso concentrato nel vuoto a piccolo volume. Il residuo si estrasse con etere l'estratto etereo sciropposo fu reso alcalino con carbonato sodico ed il liquido estratto nuovamente con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo del peso di un decigrammo costituito da un miscuglio di cristalli bianchi e neri, probabilmente idrochinone e chinidrone. Per cristallizzazione da molto benzolo si ottennero cristalli bianchi fondenti a 169° (idrochinone).

Per vedere se, come nei casi precedenti, si fosse anche qui formato un composto di natura glucosidica, si aggiunse al liquido residuo dell'estrazione primitiva, dopo avervi eliminato l'etere, un poco di emulsina. Lasciato 24 ore in riposo, il liquido venne nuovamente estratto con etere. Evaporato il solvente si ottenne un piccolissimo residuo da cui nulla si potè isolare.

Allo scopo di vedere se l'idrochinone avesse formato un composto non scindibile dall'emulsina, ma bensì dall'acido solforico, abbiamo fatto bollire per mezz'ora il residuo dell'estrazione con acido solforico diluito ed abbiamo nuovamente esaurito il prodotto eon etere. Per evaporazione del solvente rimase una piccola quantità di cristalli che, ricristallizzati dal benzolo fondevano a 169°. Erano quindi costituiti da idrochinone.

Questa esperienza ha dunque dimostrato che dall'idrochinone si è formato nella pianta un composto probabilmente di natura glucosidica, simile all'arbutina, non idrolizzabile dall'emulsina, ma scindibile dall'acido solforico diluito a caldo.

Pirocatechina, acido gallico, tannino. — Colla pirocatecina si sperimentò il mais ed i fagioli. Le prove eseguite trattando i semi germinanti con soluzione di pirocatechina a 1 per mille dimostrarono però che tale sostanza è tossica, tanto che pochi giorni dopo il trattamento, le piantine erano perite.

Le esperienze coll'acido gallico e il tannino furono eseguite sui semi di lupino, di frumento e di veccia, che vennero posti a ger-

minare a contatto delle soluzioni a 1 per mille. La germinazione avvenne regolarmente per tutti i semi sia se trattati con acido gallico, sia con tannino. Quelli con acido gallico però dimostrarono dopo alcuni giorni evidenti segni di sofferenza ed in breve morirono. Relativamente al tannino, perirono in breve quelli di lupino, mentre continuarono a svilupparsi, ma assai stentatamente, i semi di veccia e di frumento.

In causa della manifesta tossicità di queste sostanze, abbiamo rinunziato ad istituire esperienze su larga scala.

Anche con piante germinanti che devono vivere a spese delle riserve avviene la formazione dei glucosidi così come introducendo le sostanze nelle piante adulte sia per mezzo dell'inoculazione, sia per l'assorbimento dalle radici.

Mentre che volendo sperimentare quantità forti di sostanze è opportuno seguire il metodo dell'inoculazione, per esperienze in cui non siano richieste grandi quantità si raccomanda il sistema dei semi germinanti perchè il materiale da esaminare è meno ingombrante mancando le parti legnose.

Operando colle piante germinanti si rende più facile lo studio dei fenomeni in assenza della luce ed è così che si è potuto osservare la formazione della salicina al buio dimostrando che nella genesi dei glucosidi la luce non è necessaria. Il fatto poi che la salicina si sia prodotta nelle piante che non potevano assimilare non è conforme alla supposizione di alcuni autori secondo i quali i glucosidi sarebbero materiali di riserva, perchè si formano in piante che, crescendo al buio, non possono contenere quantità eccedenti di glucosio. Ma con questo non è detto che le sostanze aromatiche che si riscontrano libere o come glucosidi nelle piante siano da considerarsi soltanto come materie di rifiuto come vorrebbe segnatamente A. Pictet. Secondo noi appare più probabile che le sostanze che sembrano accessorie abbiano la loro funzione sebbene questa rimanga ancora, nella maggior parte dei casi, sconosciuta. Anzi, su questo importante argomento intendiamo di ritornare quando ci sarà possibile eseguire delle appropriate esperienze.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali.

Nota IX. di G. CIAMICIAN e C. RAVENNA.

Le sostanze organiche che costituiscono gli organismi vegetali possono essere distinte in due gruppi: l'uno comprende i composti indispensabili alla vita come i grassi, gli zuccheri semplici e complessi e le proteine; l'altro tutte quelle sostanze che si sogliono chiamare accessorie, come i glucosidi, le essenze, le materie coloranti (oltre alla clorofilla la cui funzione è ben nota) le resine, gli alcaloidi ecc. Mentre sul significato biologico e chimico delle prime non esiste alcuna divergenza di vedute essendo tutti concordi nel riconoscere la loro importanza per la vita organica, regna ancora grande incertezza intorno alla funzione delle seconde. La divergenza su questo argomento va tanto oltre che mentre alcuni autori considerano queste sostanze come materiali di riserva di cui le piante possono servirsi in dati momenti del loro sviluppo, altri le riguardano addirittura come materiali escrementizi di cui le piante non possono liberarsi mancando esse di organi escretori. Di questa opinione è segnatamente il Pictet, che ebbe più volte occasione di esporre le proprie idee su questo importante argomento e specialmente in un interessante discorso pronunciato alla società elvetica di scienze naturali a Ginevra, nel settembre 1915 [1]. In esso egli fa notare sopra tutto, che le sostanze accessorie appartengono ai composti ciclici, mentre in genere quelle fondamentali contengono catene aperte di atomi di carbonio e trova in questa differente struttura la differenza fra le materie organiche della vita e quelle che ad essa non possono più prender parte. Egli conclude col dire che la pianta ideale di queste ultime non dovrebbe contenerne affatto.

Noi non vogliamo entrare ora in un particolareggiato esame delle obbiezioni che si potrebbero opporre a queste vedute che non mancherebbero di una certa genialità, ma non possiamo astenerci dall'affermare che la conclusione non ci sembra molto verosimile. Non può apparire probabile che le piante fabbrichino dai rifiuti del mi-

[1] La structure moléculaire et la vie; Archives des Sciences physiques et naturelles, IV, vol. 40, pag. 181.

rabile processo di sintesi organica che in esse si compie, sostanze così complesse come sono ad esempio molti alcaloidi, per il solo scopo di renderle innocue al loro organismo, tanto più che queste così dette inutilità organiche vanno alle volte a deporsi nei semi che non dovrebbero verosimilmente contenere sostanze inutili o dannose per lo sviluppo del nuovo organismo.

Le piante del resto non sono del tutto sprovviste di mezzi escretori e possiedono poi probabilmente un mezzo assai efficace per eliminare i rifiuti organici: quello dell'ossidazione.

A proposito del significato biologico degli alcaloidi, noi abbiamo già espresso la supposizione che questi corpi e forse tutte le sostanze accessorie, potrebbero esercitare la funzione di ormoni vegetali. A questo scopo abbiamo iniziato una serie di esperienze e nella presente Memoria descriveremo quelle compiute durante l'anno scorso.

Questa Memoria si suddivide in due parti: nella prima tratteremo dell'influenza di alcune sostanze organiche sulla germinazione e sullo sviluppo delle piante; nella seconda delle possibili autossidazioni che alcuni composti potrebbero subire per l'azione di catalizzatori che sono contenuti nei vegetali.

Prima Parte.

Le piante sono, in genere, organismi poco reattivi e però si prestano male a studiare l'effetto di interventi chimici. Noi abbiamo in proposito una larga esperienza, perchè da parecchi anni ci occupiamo del contegno delle sostanze organiche nei vegetali. Finora abbiamo sempre osservato che l'introduzione di tali corpi sia per mezzo delle radici che per inoculazione nel fusto, se la natura e la qualità della sostanza sono tali da lasciare le piante in vita, esse non manifestano esteriormente nessuna alterazione facilmente apprezzabile.

Le esperienze da noi fatte finora si riferivano peraltro a piante adulte che evidentemente devono essere poco sensibili a simili interventi. Era invece da sperarsi che operando subito nel periodo della germinazione dei semi e continuando il trattamento durante tutto lo sviluppo della pianticella, si sarebbe potuto notare qualche modificazione anche nell'aspetto esteriore della specie esaminata.

Noi abbiamo fatto finora alcune esperienze coi fagioli e col mais ed abbiamo ottenuto, massime coi primi, impiegaddo il nitrile mandelico (cianidrina dell'aldeide benzoica), la nicotina, la stricnina, la caffeina e la morfina, qualche risultato che ci sembra degno di menzione.

Nitrile mandelico.

Fino dall'inizio delle nostre esperienze sul contegno delle sostanze organiche nei vegetali, questo corpo era stato da noi sperimentato sopra piante adulte di fagioli e di mais. Per la sua eccessiva tossicità sopra le dette piante, lo studio del suo comportamento si dovette abbandonare.

Le esperienze dell'anno scorso [1] ci avevano peraltro insegnato che le piantine germoglianti sul cotone idrofilo o sulla carta da filtro potevano abituarsi più facilmente a sopportare sostanze venefiche di quelle adulte crescenti in piena terra o in vasi e però abbiamo iniziato le nostre esperienze con questa sostanza che per la sua diffusione nel regno vegetale appariva senza dubbio, di particolare interesse.

Per studiare il contegno del nitrile mandelico sui semi germinanti si posero, il 20 maggio, in un germinatolo di ferro zincato, sopra cotone bagnato con acqua, 500 gr. di fagioli. Contemporaneamente si posero alcuni semi di fagioli in due piccoli germinatoi di vetro. A germinazione iniziata, cioè il 25 maggio, si cominciarono a bagnare quotidianamente i semi del germinatolo metallico, con una soluzione di nitrile mandelico a 1 per mille ed i semi degli altri due germinatoi, a scopo di confronto, gli uni alternativamente con una soluzione nutritizia senza azoto e con acqua; gli altri con soluzione di nitrile mandelico a 1 per mille, contenente 2 per cento di glucosio.

I semi bagnati colla soluzione nutritizia continuarono naturalmente in modo regolare lo sviluppo e sebbene l'azoto non venisse somministrato e le piantine non rivelassero nelle radici la presenza di tubercoli, giunsero in breve a fioritura. Nel germinatolo trattato colla soluzione di nitrile mandelico e glucosio, l'accrescimento si fece

[1] Memorie della R. Accademia di Bologna, seriè VII, Tomo III, pagina 71 (1915-16).

subito assai stentato, forse in seguito all'invasione di muffe e le piantine morirono in breve. Assai diverso fu invece il comportamento dei soggetti irrorati colla semplice soluzione di nitrile mandelico: dopo un momentaneo rallentamento di sviluppo nei primi giorni della somministrazione, l'accrescimento riprese in modo regolare. Le piantine andavano assumendo però un aspetto notevolmente diverso da quello dei testimoni (vedi figura 1): radici meno sviluppate, fusti più grossi e più corti, foglie di forma rotondeggiante e cioè meno allungata e di colore marcatamente più cupo. Anche queste piante giunsero a fioritura cnn qualche giorno di ritardo su quelle di controllo.

Per vedere se nelle piantine si fosse formato un glucoside simile all'amigdalina, esse vennero prelevate il 24 giugno a fioritura incipiente. Il loro peso era di gr. 755. Vennero messe a poco per volta nell'acqua bollente allo scopo di distruggere gli enzimi, quindi triturate e torchiate; il liquido ottenuto fu unito all'acqua nella quale si era eseguita la scottatura ed il tutto distillato col vapore. Sulle prime porzioni del distillato si ricercarono la benzaldeide e l'acido cianidrico eventualmente liberi, ma le reazioni furono negative. Nel liquido residuo della distillazione venne aggiunta un poco di emulsina e dopo 24 ore si distillò di nuovo in corrente di vapore. Sulle prime porzioni del distillato si ricercò l'acido cianidrico colla cartina picrosodata e colla reazione del bleu di Prussia e la benzaldeide coll'acetato di fenilidrazina. Tutte le reazioni furono però negative.

Per confermare il risultato ottenuto nell'esperienza ora descritta abbiamo messo in due germinatoi di vetro il 15 settembre alcuni semi di fagioli. A germinazione già avanzata, cioè il 20 settembre, abbiamo cominciato ad innaffiarli sistematicamente l'uno con una soluzione nutritizia senza sali azotati contenenti 1 per mille di nitrile mandelico; l'altro con una soluzione nutritizia completa.

Le piante trattate col nitrile mostrarono, anche questa volta, l'aspetto sopra indicato, ma non tutte; circa la metà di esse presentava i caratteri normali mentre l'altra metà aveva aspetto simile alle piante di controllo. Con grande meraviglia osservammo che mentre alla fine di ottobre le piante testimoni si seccarono, quelle trattate col nitrile e che presentavano i caratteri distintivi, si mantennero verdi e lo sono tuttora sebbene sia arrestato ogni sviluppo.

Nelle esperienze ora descritte, il trattamento col nitrile mandelico veniva iniziato bensì nei primi stadi della germinazione, ma quando le piantine avevano raggiuntò un certo sviluppo. Ci parve interessante studiare l'effetto di questa sostanza somministrandola sia prima dell'inizio della germinazione, sia a germinaziona molto avanzata.

A tal fine vennero posti in un germinatolo bagnato colla soluzione di nitrile mandelico, 90 semi di fagioli ed altrettanti semi si posero in un altro germinatoio bagnato con acqua. Nei primo germinatoio germinarono soltanto 6 semi a distanza di 9 giorni dalla semina; gli altri avevano perduto il potere germinativo. I semi del secondo germinatoio iniziarono la germinazione nella quasi totalità dopo due giorni; quando le piantine ebbero raggiunto un certo sviluppo, si trattarono di quando in quando con una soluzione nutritizia e in prossimità alla fioritura venneso bagnate una volta colla soluzione a 1 per mille di nitrile mandolico. In seguito a poche ore tutte le piantine perirono, ripiegandosi il fusto in prossimità delle radici.

Alcune prove eseguite parallelamente alle precedenti col mais dimostrarono che i semi di questa pianta hanno, col nitrile mandelico, un contegno analogo a quello dei fagioli. Questa sostanza, somministrata al momenlo della semina, nella concentrazione di 1 per mille, impedì in modo assoluto la germinazione del mais. Cominciando invece l'innaffiamento nei primi stadi della germinazione, le piantine non apparvero sofferenti e dimostrarono nell'abito, le caratteristiche già riscontrate nelle piante di fagioli, cioè radici meno sviluppate, fusto più grosso e più corto, foglie di un verde più cupo in confronto coi relativi testimoni che venivano trattati con soluzione di nitrato allo stesso titolo di azoto.

Da queste esperienze risulta dunque che il nitrile mandelico, mentre impedisce quasi totalmente la germinazione dei semi di mais e di fagioli è tollerata dalle piantine abituate all'azione del veleno, alle quali impartisce dei caratteri particolari e tanto che, segnatamente le piantine di fagioli si modificano in modo da apparire, per quanto si può dire per ora, così diverse dalle normali, come se rappresentassero una nuova varietà del Phaseolus vulgaris. Va riscontrato ancora che, a differenza degli altri casi da noi studiati con altre sostanze, non si riscontrarono nelle piantine nè l'acido ciani-

drico nè l'aldeide benzoica, nè direttamente nè dopo l'aggiunta di emulsina. Si vede dunque che esse si sono nutrite a spese dell'azoto dell'acido cianidrico del nitrile mandelico e che l'aldeide benzoica venne ossidata o altrimenti trasformata. Infine è rimarchevole che le pianticelle normali adulte e cioè non abituate al veleno fino dai primordi del loro sviluppo, venissero uccise dal nitrile mandelico in conformità a quanto avevamo osservato altre volte con piante adulte crescenti in vaso o in piena terra, come s'è detto in principio.

Acido cianidrico e amigdalina.

Le esperienze con queste due sostanze sono state eseguite allo scopò di vedere se anche esse, come il nitrile mandelico, impedisse la germinazione dei semi.

L'acido cianidrico venne somministrato ai fagioli ed al mais al momento della semina, alla concentrazione dell'1 per mille.

In una prima esperienza sui fagioli germinarono 37 semi sopra 87 con un ritardo di 4 giorni sopra quelli bagnati con sola acqua. In una seconda prova ne germinarono 25 su 90 anch'essi con un ritardo di 4 giorni. Le piantine continuarono per qualche tempo a crescere assai stentatamente e proseguendo nelle somministrazioni finirono per seccarsi presto in causa forse, più che della tossicità dell'acido prussico, dell'invasione di abbondanti muffe, Risultati simili si ottennero col mais. Per questi semi, la germinazione avvenne un poco più regolarmente che non per i fagioli e le piantine dimostrarono nei periodi successivi, resistenza un poco maggiore.

Coll'amigdalina si sperimentarono soltanto i fagioli e si eseguirono due prove: la prima trattando i semi colla soluzione corrispondente a 1 per mille di acido cianidrico, cioè circa gr. 19 per litro: la seconda con la soluzione corrispondente a 1 per mille di nitrile mandelico, cioè circa gr. 5,5 per litro.

In entrambi i casi la germinazione si iniziò contemporaneamente ai semi testimoni trattati con acqua; ma nella prima prova germinarono soltanto 23 semi su 90, mentre nella seconda la germinazione fu quasi totale, come per i semi di controllo.

Non si poterono fare ricerche intorno all'ulteriore sviluppo delle piantine perchè il mezzo di coltura si ricoprì rapidamente di muffe.

Risultò tuttavia da queste prove che l'amigdalina, qualora non sia in concentrazione eccessivamente elevata, non si oppone alla germinazione dei semi, contrariamente a quanto avviene per il nitrile mandelico. Se poi le piantine germinanti non poterono ulteriormente svilupparsi, ciò sembrò doversi ascrivere non alla tossicità dell'amigdalina, ma all'ammuffimento del mezzo di coltura.

Questi fatti hanno naturalmente la loro importanza in quanto illustrano le ragioni per cui i semi del Phaseolus lunatus e quelli delle prunacee non contengono liberi l'acido cianidrico ed i rispettivi nitrili, ma bensì in forma glucosidica.

Alcaloidi.

Come è noto, i semi di molte piante contengono alcaloidi in rilevante quantità, epperò appariva opportuno, dopo i risultati ottenuti col nitrile mandelico e coll'acido cianidrico, ricercare quale influsso avessero queste sostanze così venefiche sulla germinazione di semi di piante non alcaloidiche. Le esperienze vennero fatte, come s'è detto in principio, con la nicotina, la stricnina, la caffeina ed anche colla morfina, sebbene questa sostanza non sia stata riscontràta nei semi.

Stricnina. — L'esperienza colla stricnina fu iniziata il 7 giugno sopra i fagioli che vennero posti in un germinatoio e bagnati, al momento della semina, colla soluzione di 1 gr. di stricnina neutralizzata colla quantità calcolata di acido tartarico per ottenere il tartrato neutro, in un litro d'acqua. In un altro germinatoio si posero, come al solito, i semi testimoni da bagnarsi con acqua.

La germinazione dei semi trattati con stricnina avvenne regolarmente nel giorno successivo e parve anche con qualche anticipo su quelli di controllo; ma le piantine, dopo alcuni giorni di vita normale, cominciarono a dimostrare evidenti segni di sofferenza, finchè finirono per seccarsi entro 15 giorni.

L'esperienza venne ripetuta sui semi di mais, ma non diede analogo risultato.

La strienina dunque, mentre non è di ostacolo alla germinazione dei semi, anzi sembra favorirla, agisce da veleno nell'ulteriore sviluppo delle giovani piante.

Nicotina. — Le prove colla nicotina si eseguirono anch'esse sui fagioli adoperando, come per la stricnina, la soluzione dell'alcaloide a 1 per mille, a cui era aggiunta la quantità di acido turtarico calcolata per ottenere il tartrato neutro.

In due germinatoi vennero posti rispettivamente 30 semi di fagioli: l'uno venne bagnato al momento della semina colla soluzione di nicotina; l'altro con acqua. Questo alcaloide ebbe azione inibitrice sulla germinazione poichè soltanto 4 semi poterono germinare ed il processo si arrestò ai primi stadi.

Abbiamo perciò tentato, come per il nitrile mandelico, di abituare le piante all'azione del veleno facendo le somministrazioni a germinazione già iniziata. A tal tine il 3 luglio vennero posti in due germinatoi bagnati con acqua, alcuni semi di fagioli. L'8 luglio, a germinazione iniziata, si eseguì il trattamento di uno dei germinatoi colla soluzione di nicotina e dell'altro, colla soluzione di nitrato. Dopo pochi giorni, le piante che ricevettero la nicotina manifestavano un aspetto simile a quelle trattate col nitrile mandelico segnatamente pel colore più cupo e la forma delle foglie che si mostravano increspate ai bordi (vedi fig. 2). Su di esse apparivano inoltre delle bollosità che ingrandendosi man mano avrebbero condotto al disaccamento delle piante.

Prima che questo fosse completo, le piantine vennero prelevate per vedere se la nicotina fosse stata assorbita. A tal fine si preparò n estratto cloridrico che fu evaporato nel vuoto; il residuo, sciolto in acqua, si rese fortemente alcalino con potassa caustica e si estrasse il liquido con etere. La soluzione eterea venne dibattuta con acido cloridrico, il liquido acido fu evaporato a secco nel vuoto ed il residuo, ripreso con acqua, venne trattato con cloruro d'oro. Si ottenne un precipitato giallo chiaro che fu seccato nel vuoto, pesato, quindi identificato per cloroauràto di nicotina. La sua quantità era di gr. 1 pari a gr. 0,2 di nicotina.

Da questa esperienza è dunque risultato che la nicotina, oltre ad impedire la germinazione dei semi è anche poco tollerata dalle piantine in via di sviluppo; non disperiamo peraltro modificando le condizioni di ambiente e con maggiori precauzioni, di ottenere in seguito risultati più favorevoli.

Morfina e caffeina. — Per le esperienze colla morfina si adoperò la soluzione acquosa a 1 per mille a cui veniva aggiunta la quantità di acido tartarico necessaria per ottenere il tartarato neutro; la caffeina invece, avendo reazione neutra, venne adoperata allo stato libero in soluzione a 1 per mille.

In 4 germinatoi vennero posti, il 14 luglio, alcuni semi di fagioli; due di essi vennero bagnati, al momento della semina, con acqua, gli altri due rispettivamente colla soluzione di morfina e di caffeina. La germinazione avvenne contemporaneamente e regolarmente in tutte le prove; ma i semi bagnati con entrambi gli alcaloidi si arrestarono nello sviluppo, ai primi stadi.

Per studiare l'azione dei due alcaloidi in parola sui semi già germinati, abbiamo trattato il 20 luglio i semi germinanti di controllo della precedente esperienza, rispettivamente colle soluzioni dei due alcaloidi. Due o tre giorni dopo il trattamento lo sviluppo si arrestò in entrambi i germinatoi; le piantine con caffeina, alla fine di luglio, erano già completamente secche; quelle con morfina resistettero un poco di più, ma in causa della comparsa di numerose muffe, l'esperienza non potè essere del tutto concludente.

Da queste prove appare che la morfina e segnatamente la caffeina hanno sul processo germinativo un contegno analogo a quello della stricnina; cioè non impediscono la germinazione, ma arrestano l'ulteriore sviluppo della pianta.

Si potrebbe dire che l'azione della stricnina è antitetica a quella del nitrile mandelico e della nicotina: queste ultime sostanze impediscono o ritardano molto la germinazione, ma ad esse le piante possono abituarsi modificando il loro aspetto. In vista di questi fatti si potrebbe rilevare che, mentre nei semi di tabacco la nicotina è contenuta in quantità assai esigua (noi abbiamo ottenuto da 1 kg. di semi 0,2 gr. di cloridrato) [1] e che aumenta con lo sviluppo delle piante, i semi delle stricnacee sono assai ricchi (1,5 %) dell'alcaloide. Non ci sembra che queste osservazioni parlino in favore della supposizione che gli alcaloidi non abbiamo nessuna funzione organica e siano da considerarsi esclusivamente come sostanze di rifiuto.

[1] Memorie della R. Accademia di Bologna, serie VII, Tomo I, pag. 345 (1913-14).

Queste esperienze devono naturalmente essere riprese e proseguite su più larga scala estendendole ad altre sostanze oltre a quelle sperimentate finora, ciò che ci proponiamo di fare appena la stagione lo permetterà.

Seconda Parte.

Nelle esperienze descritte nelle precedenti Memorie abbiamo costantemente osservato che le sostanze inoculate nelle piante venivano in gran parte distrutte probabilmente in seguito a processi di autossidazione. Che le sostanze assorbite dalle piante vengano nel loro interno facilmente ossidate, risulta dalle esperienze di uno di noi [1] sulla nutrizione delle piante verdi per mezzo di sostanze organiche.

Era logico supporre che i fatti osservati fossero dovuti all'azione di enzimi contenuti nelle piante e che per conseguenza gli accennati processi si dovessero compiere non soltanto negli individui viventi, ma anche nelle poltiglie ottenute triturando le piante e contenenti quindi tutti i principii attivi. Per tale motivo alcuni anni or sono abbiamo eseguito e pubblicato alcune esperienze [2] che avevano lo scopo di studiare la formazione dei glucosidi in contatto delle poltiglie vegetali. In quello studio avemmo occasione di osservare che, come nelle piante viventi, anche in contatto delle piante triturate si determinano le sintesi di alcuni glucosidi e che le sostanze organiche aggiunte, vengono del pari in parte distrutte.

In prosecuzione di quelle ricerche ed allo scopo di meglio studiare l'intensità dei prosupposti processi di autossidazione determinati sulle sostanze organiche dai principii attivi contenuti nei vegecali, abbiamo istituito l'anno scorso e descriviamo in questa Memoria, alcune nuove esperienze eseguite ponendo in contatto degli spinaci triturati, alcune sostanze organiche.

Le sostanze prescelte per queste prove furono: la saligenina, l'acido salicilico, l'acido benzoico, la pirocatechina, la piridina, la piperidina, la nicotina e l'acido tartarico.

(1) C. Ravenna, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, XXV, I, 649 (1916).

(2) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, XVIII, 2, 594 (1909).

Le varie sostanze venivano tenute per circa un mese a contatto delle poltiglie vegetali a cui si aggiungeva un poco di toluolo per evitare la putrefazione e per facilitare i processi di autossidazione si faceva passare per tutta la durata dell'esperienza, una lenta corrente di ossigeno. Il gas che si svolgeva veniva poi fatto gorgogliare nell'acqua di barite per avere eventualmente qualche indizio, dalla quantità di carbonato di bario formatosi, sull'entità dei fenomeni ossidativi.

Saligenina. — Per studiare il contegno della saligenina colle poltiglie di spinaci si pose in un pallone della capacità di due litri circa, mezzo chilogr. di foglie triturate e vi si aggiungessero gr. 2 di saligenina sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo come antisettico. Il pallone veniva chiuso con un tappo a due fori per uno dei quali passava un tubo ripiegato ad angolo retto che penetrava nella massa e per il quale si faceva passare una lenta corrente di ossigeno; l'altro foro era in comunicazione con una bottiglia di lavaggio contenente acqua di barite allo scopo di poter apprezzare, dalla quantità del carbonato di bario formatosi, l'intensità dei processi ossidativi che si compievano nella massa.

L'esperienza iniziata il 10 febbraio proseguì fino al 12 marzo. Per dosare la saligenina contenuta nella poltiglia, si preparò con questa un estratto acquoso che venne esaurito con etere. Evaporato l'etere, si sciolse il residuo in acqua, si rese alcalino il liquido con carbonato sodico e si estrasse di nuovo con etere. Per evaporazione del solvente si ebbe un residuo costituito da saligenina che, seccata nel vuoto, pesava gr. 0,50.

Il liquido alcalino residuo della precedente estrazione venne acidificato con acido solforico, quindi si estrasse con etere. Evaporato l'etere si ottenne un residuo cristallizzato in aghi, che dava la reazione dell'acido salicilico. Il suo peso era di gr. 0,11.

Per vedere se dalla saligenina avesse preso origine un composto di natura glucosidica abbiamo aggiunto al liquido acquoso primitivo un poco di emulsina. Dopo 24 ore di riposo si estrasse con etere. Un saggio eseguito sulla soluzione eterea dimostrò che essa conteneva acido salicilico, ma nòn saligenina. Per dosare l'acido salicilico si distillò il solvente, ma durante la concentrazione, la bevuta che lo

conteneva esplose con grande violenza di modo che la determinazione andò perduta [1].

Il carbonato di bario formatosi nella bottiglia di lavaggio, venne raccolto su filtro, seccato e pesato. Se ne ottennero gr. 28.

Dall'esperienza descritta è risultato dunque che la quantità di saligenina ritrovata, era notevolmente inferiore a quella introdotta. Per accertare le perdite inevitabili nella preparazione dell'estratto acquoso, abbiamo fatto una prova di controllo ponendo per breve tempo a contatto di mezzo chilogr. di spinaci triturati, 2 gr. di saligenina sciolti in 500 cc. di acqua. Si eseguì quindi, nel modo descritto, l'estrazione con etere. Si ottennero gr. 1,50 di saligenina in confronto di gr. 0,50 estratti, come già si disse, nella prova in corrente di ossigeno.

Per accertare poi se l'azione osservata colla poltiglia di spinaci fosse determinata da un fermento solubile o se il catalizzatore fosse una sostanza che non passa nell'estratto acquoso filtrato, come avviene per gli enzimi della fermentazione acetica lattica [2] ed ancbe per alcuni enzimi di piante superiori [3], abbiamo ripetuto l'esperieza adoperando in luogo della poltiglia, dei succhi vegetali.

Ci siamo serviti, da principio, di un estratto di digitale (soterio digitale) gentilmente inviatoci dalla Casa Erba. Si introdussero gr. 2 di saligenina in 60 c. c. di liquido e si tenne tutto, per 15 giorni, in corrente di ossigeno. Procedendo quindi all'estrazione della saligenina si ritrovò che era rimasta inalterata nella sua totalità. Risultato analogo si ebbe adoperando il succo ottenuto spremendo 500 gr. di spinaci.

(1) E' noto che in causa della formazion di perossidi gli estratti eterei possono esplodere, ma le esplosioni avvengono di regola quando si continua a riscaldare l'estratto dopo la completa evaporazione del solvente. Nel nostro caso lo scoppio avvenne invece durante la concentrazione. Non abbiamo potuto stabilire la causa di tale fatto che si ripetè altra volta, tanto che in esperienze successive, abbiamo stimato prudente modificare i metodi di dosaggio, senza ricorrere all'etere.

(2) Vedi: Ueber die Michsäuregährung, Ednard Bnchner e Jacob Meisenheimer. Annalen der Chemie, Voi. 344, pag. 125 (1906); Ueber Essiggährung, Eduard Bnchner e Rufns Gaunt, Annalen der Chemie, Voi. 349, pag. 140 (1906).

(3) Vedi: Ciro Ravenna e Mario Tonegntti. Contributo allo studio dell'acido cianidrico nel sambuco. Le stazioni sperimentali agrarie italiane, Voi. XLII, pag. 862 (1909).

I succhi delle piante impiegate non manifestano quindi il potere ossidante posseduto dalla poltiglia, il che sta a indicare che i principi attivi ossidanti, sono insolubili o rimangono aderenti alla parte solida.

Poichè altra volta avevamo osservato che le poltiglie di piante avevano una energica azione scomponente sopra il glucoside della saligenina (salicina), ci è sembrato interessante ricercare se anche il succo avesse conservato la stessa proprieta. A tal fine, al succo (100 c. c.) ottenuto spremendo 500 gr. di spinaci, vennero aggiunti 2 gr. di salicina, un poco di toluolo e si lasciò il tutto per 20 giorni in riposo.

Si estrasse quindi con etere. L'estratto dava intensamente le reazioni della saligenina e dell'acido salicilico, ma rimase sciropposo e pesava gr. 1,20, cioè più della quantità di saligenina corrispondente alla salicina introdotta (gr. 0,86) (1). Nel liquido residuo dell'estrazione eterea si aggiunse un poco di emulsina e dopo 24 ore si estrasse ancora con etere. Ma durante la concentrazione del solvente si ebbe una nuova esplosione per cui l'esperienza fu abbandonata.

Acido Salicilico. — Questa sostanza venne sperimentata tanto libera, come allo stato del suo sale sodico.

L'esperienza coll'acido salicilico libero fu iniziata il 20 marzo. In un pallone della capacità di 2 litri si introdusse la poltiglia ottenuta triturando 500 gr. di spinaci; vi si aggiunsero 2 gr. di acido salicilico sciolti in mezzo litro di acqua, un poco di toluolo e si lasciò la massa per circa un mese e mezzo in corrente di ossigeno facendo gorgogliare il gas che si sviluppava come nell'esperienza precedentemente descritta, nell'acqua di barite.

Il materiale venne preso in lavorazione il 4 maggio. Si preparò con esso un estratto acquoso che si portò al volume di 2 litri. Una parte aliquota del liquido (500 c. c.) venne distillata col vapore per eliminare il toluolo quindi in essa fu dosato l'acido salicilico allo stato di tribromofenolo (2). Si aggiunsero, a tal fine 4 gr. di bromo,

(1) L'eccesso di residuo si spiega facilmente poichè esso conteneva dei perossidi provenienti dall'etere impiegato; trattandolo con acetato di piombo si ebbe un precipitato bruno di biossido di piombo.

(2) Il metodo venne prima da noi sperimentato sopra una soluzione acquosa a 1 per mille di acido salicilico, 500 c. c. di detta soluzione vennero

9 gr. di ioduro di potassio e solfito sodico fino a decolorazione. Si distillò fino a che il passaggio del tribromofenolo era cessato, raccogliendo 2800 c. c. di liquido. Il tribromofenolo filtrato su filtro tarato e seccato nel vuoto, pesava gr. 0,5676 che aggiunti a gr. 0,19, quantità che rimane disciolta nell'acqua, formano un totale di gr. 0,7576 pari a gr. 1;08 di acido salicilico nell'estratto totale.

La quantità di carbonato di bario raccolta nel periodo dell'esperienza fu di gr. 15.

Come prova di controllo si mescolò la poltiglia di 500 gr. di spinacci con 2 g. di acido salicilico sciolti in mezzo litro d'acqua e si eseguì dopo breve tempo il dosamento, colle modalità precedentemente descritte.

Si pesarono gr. 0,7286 di tribromofenolo a cui vanno aggiunti, per la correzione gr. 0,19 ottenendosi un totale di gr. 0,9186 pari a gr. 0,37 di acido salicilico nei 500 c. c. di liquido esaminato e a gr. 1,48 nella totalità dell'estratto.

L'acido salicilico fu sperimentato, come si disse, anche allo stato di salicilato sodico. A tal fine, gr. 2,30 del sale, corrispondenti a 2 gr. di acido salicilico, sciolti in 500 c. c. di acqua, vennero tenuti a contatto con mezzo chilogr. di poltiglia di spinacci, in corrente di ossigeno, nel periodo dal 15 maggio al 15 giugno. Fu preparato quindi un estratto acquoso portato come precedentemente a 2 litri e sopra 500 c. c. si dosò l'acido salicilico. Si ottennero gr. 0,4960 di tribromofenolo a cui aggiungendo la quantità disciolta nell'acqua si ha un totale di gr. 0,6860 pari a gr. 0,24 di acido salicilico. Nella totalità dell'estratto se ne trovarono quindi gr. 0,96.

Il barbonato di bario provenienie dall'anidride carbonica sviluppatasi nel corso di questa esperienza, fu di gr. 5.

---

trattati con un eccesso (10 atomi per molecola) di brnmo, ossia gr. 4; si agginse la quantità calcolata di ioduro di potassio (1 molecola per ogni atomo di bromo) ossia gr. 9 e solfito sodico fino a decolorazione. Il liquido venne distillato col vapore fino a raccogliere c. c. 2800 di distillato; ed il tribromofenolo passato col vapore venne raccolto, seccato nel vuoto e pesato. Si ottennero gr. 0,8862 di tribromofenolo, a cui aggiungendo gr. 0,19 (essendo il tribromofenolo solubile nell'acqua a 15^0 nel rapporto di gr. 0,07 per litro) si ha un totale di 1,0762 corrispondenti a gr. 0,45 di acido salicilico ossia a 0,90 per mille nella soluzione primitiva, in luogo di 1 per mille.

L'acido salicilico sia libero, che allo stato di sale diede quindi risultati simili e la quantità riscontrata nelle due prove fu alquanto inferiore a quella trovata nella prova di controllo.

Acido Benzoico. — Anche questa sostanza fu adoperata tanto libera, come allo stato del sale sodico.

La prova con l'acido benzoico si iniziò colle solite modalità, il 20 marzo, ponendo in 500 gr. di poltiglia, 2 gr. di acido benzoico sciolto in mezzo litro d'acqua. Il 10 maggio si pose in lavorazione la massa, colla quale si preparò un estratto acquoso che fu portato al volume di 2 litri.

Molti tentativi fatti per dosare l'acido benzoico senza bisogno di ricorrere all'estrazione coll'etere, come precipitazione con cloruro ferrico o con nitrato d'argento, non diedero risultati attendibili. Perciò una parte aliquota del liquido (500 c. c.) acidificata con acido solforico, venne estratta ripetutamente con etere, la soluzione eterea fu dibattuta con soda diluita ed il liquido alcalino, acidificato con acido solforico, venne di nuovo estratto con etere. Per evaporazione del solvente si ottenne un residuo cristallino molto impuro, che venne disciolto in acqua ed il liquido fu nuovamente estratto con etere. Evaporato il solvente, rimase l'acido benzoico in quantità di gr. 0,40 corrispondenti a g. 1,60 in tutto l'estratto.

La prova col benzoato sodico, eseguita colla quantità corrispondente a gr. 2 di acido benzoico, fu iniziata il 15 maggio e venne presa in lavorazione il 20 giugno. Procedendo colle stesse modalità si ottennero in totale gr. 1,68 di acido benzoico.

La qnantità di carbonato di bario raccolto fu di gr. 9 nell'esperienza coll'acido benzoico e di gr. 20 in quella col benzoato.

Come negli altri casi, si fece anche per l'acido benzoico la determinazione di controllo; gr. 2 di acido benzoico sciolti in 500 c. c. di acqua vennero aggiunti a 500 gr. di spinaci. Dopo alcune ore di contatto, procedendo col sistema sopra descritto si ottennero in totale gr. 1,64 di acido benzoico. Ciò prova che questo acido, sia libero che allo stato di sale non si era affatto alterato durante il corso dell'esperienza in corrente di ossigeno poichè le quantità trovate furono pressochè uguali a quelle della prova di controllo.

Pirocatechina. — L'esperienza con questa sostanza fu iniziata il 15 maggio mescolando 500 gr. di spinacci triturati, con 2 gr. di pi-

rocatechina sciolti in mezzo litro d'acqua e un poco di toluolo. La massa venne lasciata in corrente di ossigeno fino al 17 giugno.

Per dosare la pirocatechina, la poltiglia venne estratta con acqua l'estratto acquoso fu portato al volume di 2 litri: 250 c. c. del liquido vennero trattati con acetato neutro di piombo. Il precipitato separato per filtrazione e lavato fu sospeso in acqua, decomposto con idrogeno solforato ed il liquido venne estratto con etere. L'estratto etereo. seccato nel vuoto, era cristallino e pesava gr. 0,03. In tutto quindi, la quantità di pirocatechina trovata fu di gr. 0,24. Si raccolsero, nel corso dell'esperienza, gr. 12 di carbonato di bario.

Nella prova di confronto, eseguita nel modo indicato per le altre sostenze, si ottennero gr. 1,60 di pirocatechina.

Per vedere quale influenza avesse avuto nel processo la corrente di ossigeno, abbiamo eseguito una prova ponendo in contatto la stessa quantità di materiali, ma tenendo per un mese il pallone ermeticamente chiuso. La quantità di pirocatechina ottenuta in queste condizioni fu di gr. 0,56.

Piridina. — Questa sostanza fu adoperata allo stato di tartarato acido. L'esperienza venne iniziata il 20 marzo aggiungendo, come per le altre sostanze, a 500 gr. di poltiglia di spinaci, gr. 2 di piridina sciolti in mezzo litro d'acqua contenente gr. 3,70 di acido tartarico. Si lasciò il tutto ir corrente di ossigeno fino al 2 maggio, giorno in cui la massa venne prelevata per dosarvi la piridina.

A tal fine si estrasse la poltiglia con acqua si portò l'estratto al volume di 2 litri: 250 c. c. del filtrato vennero resi alcalini con 150 gr. di potassa caustica in cannelli ed il liquido fu sottoposto alla distillazione in corrente di vapore, raccogliendo il distillato nell'acido cloridrico diluito. Il liquido raccolto venne evaporato a secco nel vuoto ed il residuo si sciolse in poca acqua. La piridina fu dosata allo stato di cloroaurato, perchè da prove preventive ci era risultato che la precipitazione col cloruro d'oro era pressochè quantitativa. Il liquido venne perciò trattato con cloruro d'oro in piccolo eccesso; il precipitato venne filtrato su filtro tarato, lavato con poca acqua e seccato nel vuoto. Il peso del cloroaurato ottenuto fu di gr. 1,0960 che corrisponde ad una quantità di piridina, nella massa totale, di gr. 1,60.

Il carbonato di bario raccolto nel corso di questa esperienza fu di grammi 19.

Nella prova di confronto eseguita per questa sostanza si ebbero, del pari sopra l'ottava parte dell'estratto, gr. 1,1778 di cloroaurato corrispondenti a gr. 1,78 di piridina nell'estratto totale.

Da questa esperienza risulta che la piridina era rimasta, anche nella prova in corrente di ossigeno, pressochè inalterata.

Piperidina. — La piperidina venne sperimentata allo stato di tartarato neutro. La prova fu iniziata il 26 ottobre aggiungendo a 500 gr. di poltiglia di spinacci gr. 2 di piperidina e gr. 1,7 di acido tartarico sciolti in mezzo litro d'acqua. Il tutto si lasciò in corrente di ossigeno fino al 4 dicembre nel qual giorno la massa venne estratta con acqua e l'estratto fu portato a 2 litri.

Per dosare la piperidina si prelevarono 500 c. c. del liquido; vi si aggiunsero 250 gr. di potassa caustica in cannelli e si distillò in corrente di vapore raccogliendo il distillato dell'acido cloridrico diluito. Il liquido raccolto venne evaporato nel vuoto. Il residuo fu estratto con l'alcool per separare i sali ammoniacali. Evaporato l'alcool rimasero gr. 0,70 di cloridrato corrispondenti a gr. 0,50 di piperidina che corrispondono a gr. 2 nell'estratto totale.

L'alcaloide in questione si ritrovò dunque alla fine dell'esperienza, nella sua totalità.

Nicotina. — La nicotina venne adoperata allo stato di tartarato acido. L'esperienza fu iniziata il 15 maggio mescolando mezzo chilogr. di poltiglia di spinacci con 2 gr. nicotina sciolti in 500 c. c. di acqua contenente gr. 3,70 di acido tartarico. Il materiale fu lasciato in corrente di ossigeno fino al 23 giugno, giorno cui fu preso in lavorazione.

Il dosamento della nicotina fu eseguito allo stato di cloroaurato essendoci risultato che il metodo è pressochè quantitativo. Fu preparato, come al solito, un estratto acquoso che si portò al volume di 2 litri. Si prelevarono 250 c. c. del liquido che si resero alcalini con 100 gr. di potassa caustica in cannelli; la soluzione venne estratta con etere e l'etere dibattuto con acido cloridrico diluito. La soluzione acida fu evaporata a secco nel vuoto ed il residuo disciolto in poca acqua venne trattato con un piccolo eccesso di cloruro d'oro. Il precipitato venne filtrato su filtro tarato, lavato con poca acqua e pesato. Si ottennero gr. 0,9104 di cloroaurato corrispondenti, nell'estratto totale, a gr. 1,42 di nicotina.

Il carbonato di bario ottenuto nel corso dell'esperienza fu gr. 8.

Nella prova di controllo, operando, come sopra sull'ottava parte dell'estratto, si ebbero gr. 0,9106 di cloroaurato che rappresenta, parimenti, un totale di gr. 1,42 di nicotina.

Nell'esperienza in corrente di ossigeno la quantità di nicotina trovata è uguale a quella della prova di confronto, il che dimostra che la nicotina, nelle condizioni sperimentate, non è stata alterata.

Acido Tartarico. — Questa sostanza venne sperimentata tanto libera come allo stato di tartarato sodico potassico. Coli'acido libero si eseguì un'esperienza alla luce diffusa, cioè in una sala del laboratorio; un'altra esperienza fu condotta sotto l'azione diretta della luce solare.

Per le due prove coll'acido libero si misero rispettivamente a contatto 15 gr. d'acido tartarico sciolti in mezzo litro d'acqua, con 500 gr. di spinaci triturati. La durata delle prove fu, per quella alla luce diffusa del laboratorio dal 20 marzo al 1 maggio; per quella al sole dal 22 giugno al 22 luglio.

Per il dosamento dell'acido tartarico si tece l'estratto della poltiglia, che si portò al volume di due litri, 200 c. c. rispettivamente vennero evaporati fino al volume di 40 c. c.; il liquido filtrato trattato con cloruro di potassio e con 200 c. c. di miscela di alcool ed etere in parti uguali, lasciato in riposo per 24 ore. Il precipitato di bitartrato potassico venne quindi raccolto su filtro, lavato con piccola quantità di alcool ed etere, disciolto in acqua bollente e la soluzione ottenuta venne titolata con soda decinormale. Ne occorsero per la prova alla luce diffusa c. c. 29,8; per quella alla luce solare c. c. 37,5. Si calcola da ciò un tenore totale in acido tartarico rispettivamente di gr. 4,51 e 5,70.

La prova col tartarato sodico potassico si cominciò il 15 maggio mescolando 500 gr. di poltiglia di spinacci con gr. 18 del sale (pari a 10 gr. di acido tartarico) sciolta in mezzo litro d'acqua. Il tutto rimase in corrente di ossigeno fino al 15 giugno.

Per il dosaggio dell'acido tartarico l'estratto acquoso venne portato a 2 litri e sopra 200 c. c. convenientemente concentrati fu precipitato il cremor tartaro. Questo disciolto in acqua calda, richiese, per essere neutralizzato, c. c. 27,2 di soda decinormale, il che indica un contenuto totale in acido tartarico pari a gr. 4,14.

La quantità di carbonato di bario ottenuta in queste tre prove fu rispettivamente di gr. 8 coll'acido alla luce diffusa, gr. 10 al sole e gr. 8 col tartarato.

Come controllo delle esperienze ora descritte si pose a contatto mezzo chilogr. di poltiglia di spinaci con 10 gr. di acido tartarico sciolti in 500 c. c. di acqua e si eseguì il dosaggio dopo poche ore. Si trovarono in totale gr. 8,27 di acido tartarico.

Nelle esperienze in corrente di ossigeno è perciò risultato che una parte notevole di questa sostanza era stata distrutta.

Testimonio. — Per aver qualche indizio sull'intensità delle ossidazioni che si compiono nelle poltiglie vegetali indipendentemente dalle sostanze aggiunte, abbiamo messo, il 20 marzo, in corrente di ossigeno, 500 gr. di poltiglia di spinaci con mezzo litro d'acqua. Dopo 1 mese raccogliemmo il carbonato di bario formatosi. Pesava gr. 25.

Per meglio discutere i risultati di queste esperienze, crediamo utile di riassumerli nel seguente specchietto :

SOSTANZA sperimentata	Quantità	Sostanza ritrovata		Carbonato di bario
		Prova di controllo	Prova in corrente di ossigeno	
Pirocatechina. . . .	gr. 2	gr. 1,60	gr. 0,24	gr. 12
Saligenina.	» 2	» 1,50	» 0,50	» 28
Acido tartarico . . .	» 10	» 8,27	» 4,51	» 8
» tartarico . . . (come tartrato)	» 10	» 8,27	» 4,14	» 8
» tartarico . . . (al sole)	» 10	» 8,27	» 5,70	» 10
» salicilico . . .	» 2	» 1,48	» 1,08	» 15
» salicilico . . . (sale sodico)	» 2	» 1,48	» 0,96	» 5
» benzoico . . .	» 2	» 1,64	» 1,60	» 9
» benzoico . . . (sale sodico)	» 2	» 1,64	» 1,68	» 20
Piridina.	» 2	» 1,78	» 1,60	» 19
Piperidina.	» 2	—	» 2,0	—
Nicotina	» 2	» 1,42	» 1,42	» 8
Testimone.	—	—	—	» 25
Acido solforico . . .	—	—	—	» 1

Da questo si rileva anzitutto che le sostanze sperimentate hanno un contegno diverso che sta naturalmente in relazione colla loro struttura. Le più alterabili sono la pirocatechina e la saligenina; l'acido salicilico lo è meno della saligenina, ciò che corrisponde anche al suo comportamento col permanganato potassico perchè esso resiste un po' meglio della saligenina a questo reattivo. Il contegno col permanganato non è peraltro determinante in quanto l'acido tartarico scompare quasi per metà, mentre è stabile, entro i limiti caratteristici, al permanganato.

La piridina resta quasi inalterata e più ancora la piperidina e la nicotina mentre queste ultime si autossidano sensibilmente alla luce la quale, viceversa, almeno come risultò dall'esperienza fatta coll'acido tartarico, non aumenta affatto la trasformazione determinata dagli enzimi vegetali contenuti negli spinaci. Questi enzimi come lo dimostrarono le prove fatte cogli estratti e la saligenina, non passano in soluzione, ma sono insolubili o restano aderenti alla parte solida della pianta come lo fanno anche gli enzimi della fermentazione acetica e lattica.

Noi avremmo creduto che si sarebbe manifestata una relazione fra l'andamento della supposta ossidazione e la quantità di acido carbonico emessa durante l'esperienza, dosata in forma di carbonato baritico. Si vede invece che lo sviluppo di anidride carbonica varia irregolarmente nei singoli casi; ciò che apparisce evidente è che esso cessa se alla poltiglia di spinaci si aggiunge un acido minerale torte come ci risultò da un'esperienza coll'acido solforico riportata nello specchietto. Noi pensammo perciò che anche gli acidi organici potessero paralizzare in parte l'azione del fermento che catalizza la trasformazione, ma le prove coi sali degli acidi salicilico, benzoico e tartarico dimostrarono che la quantità di prodotto scomparso è quasi la stessa impiegando sia l'acido allo stato libero che salificato.

Le sostanze aromatiche che resistono bene agli ossidanti come l'acido benzoico e la piridina, resistono pure all'azione della poltiglia di spinacci. Ma ciò naturalmente non vuole ancora significare che esse restino inalterate, come pure la piperidina e la nicotina, se inoculata nelle piante viventi; anzi le nostre esperienze, fatte negli scorsi anni, dimostrerebbero il contrario.

In base alle prove ora descritte non si può ancora affermare che la forte diminuzione che sempre si osserva inoculando nelle piante le diverse sostanze, sia dovuta ad un'autossidazione, la quale, nelle piante vive, dovrebbe verisimilmente essere assai più energica che in quelle morte; prima di poter dare una spiegazione del contegno delle diverse sostanze organiche in questi processi e del loro significato biologico, sono necessarie ulteriori esperienze che stiamo ora eseguendo su più larga scala.

Per ultimo vogliamo ricordare la Signorina Angela Puricelli che ci ha coadiuvato con intelligente assiduità nell'esecuzione di queste esperienze.

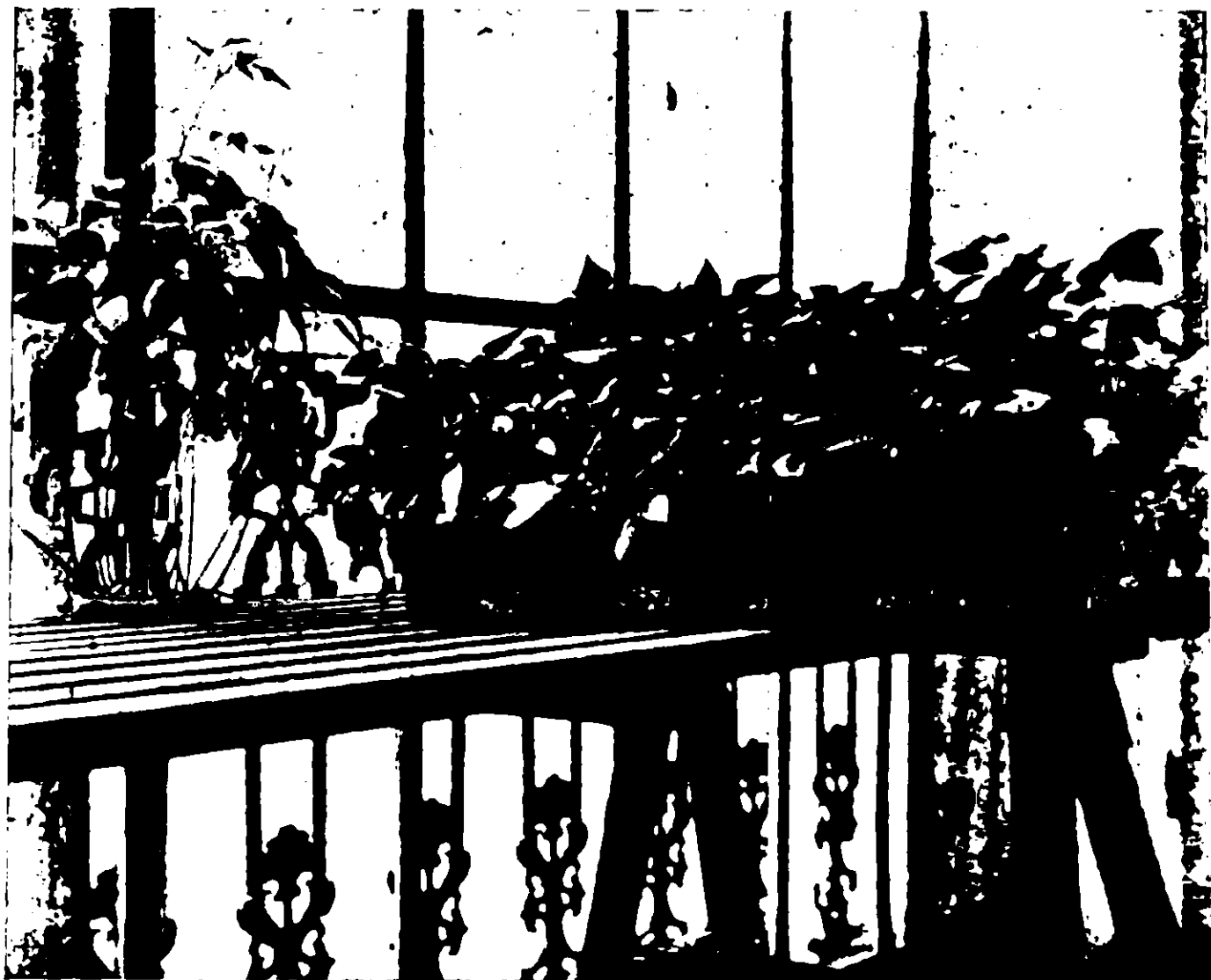
FIGURA 1.

A sinistra: Piantine normali.
A destra: Piantine trattate con nitrile mandelica.

FIGURA 2.

A sinistra: Piantine normali.
A destra: Piantine trattate con nicotina.

Sulla nutrizione delle piante verdi per mezzo di sostanze organiche.

Nota I. di C. RAVENNA.

Le piante verdi possono nutrirsi a spese di sostanze organiche già formate, anche qualora si sottragga ad esse l'anidride carbonica atmosferica. Ciò risulta da numerose esperienze, dagli autori eseguite colle più svariate sostanze, quali zuccheri, alcooli, acidi, corpi amidati, ecc. Rispetto a questo modo di nutrizione, che è quello proprio dei funghi, mi è sembrato che meritassero di essere prese in considerazione due questioni: la prima, che, secondo la maggior parte degli sperimentatori, a differenza dei funghi, è necessario l'intervento della luce; la seconda che, qualunque sia la sostanza organica somministrata, pare che nella cellula clorofillica si formi sempre l'amido. E poichè non si comprende il motivo per il quale sia indispensabile la luce nella nutrizione saprofitica, nè perchè si formi l'amido nella cellula clorofillica. il quale, in via normale, è prodotto transitorio della riduzione dell'anidride carbonica, io, due anni or sono, in una Nota preventiva ([1]) enunciavo l'ipotesi che l'attitudine delle piante superiori a nutrirsi in modo analogo ai funghi fosse soltanto apparente; cioè che le sostanze organiche fatte assorbire dai vegetali verdi venissero, nel loro interno, completamente ossidate è che l'anidride carbonica risultante da tale ossidazione, giunta nelle cellule clorofilliche, vi fosse fissata in virtù della funzione clorofilliana normale.

In questa Nota descriverò alcune esperienze da me iniziate fino da allora, allo scopo di portare qualche fatto in appoggio all'ipotesi menzionata. La pianta prescelta per questi studi fu il mais; la sostanza sperimentata il glucosio. Le colture vennero fatte in soluzione acquosa e, per evitare i processi fermentativi dello zucchero, la soluzione nutritizia era mantenuta sterilizzata per tutto il corso della vegetazione.

A tal fine mi sono servito di un dispositivo che si dimostrò alta volta molto appropriato.

([1]) Bios, vol. I, fasc. 4° (dicémbre 1913).

Il recipiente di coltura, costituito da un pallone della capacità di circa 1 litro porta una tubulatura laterale munito di un tubo di gomma da potersi chiudere con tappo e una strozzatura nel collo. Sulla strozzatura viene posto un tampone di cotone e con un altro tampone si chiude l'imboccatura. Si riempie per circa due terzi il pallone colla soluzione nutritizia, si sterilizza all'autoclave e con diverse successive ebollizioni a distanza di un giorno una dall'altra; quindi, per mezzo di un altro pallone preparato nello stesso modo e raccordato al primo per la tubulatura laterale, si riempie fino a bagnare il tampone di cotone adagiato sulla strozzaturp. Si stacca quindi il secondo pallone e si chiude il tubo del primo con un tappo di vetro sterilizzato. Il seme veniva pure sterilizzato tenendolo immerso per un quarto d'ora in soluzione di sublimato a 1 per cento contenente 1 per cento di acido cloridrico, poi si lavava ripetutamente eoo ecqua sterilizzata e veniva posto con ogni precauzione asettica sul tampone inferiore del pallone. Iniziata la germinazione, la radichetta passava con facilità attraverso al tampone inferiore e la piumetta o perforava il tampone superiore o si apriva la via tra il cotone e la punta del collo.

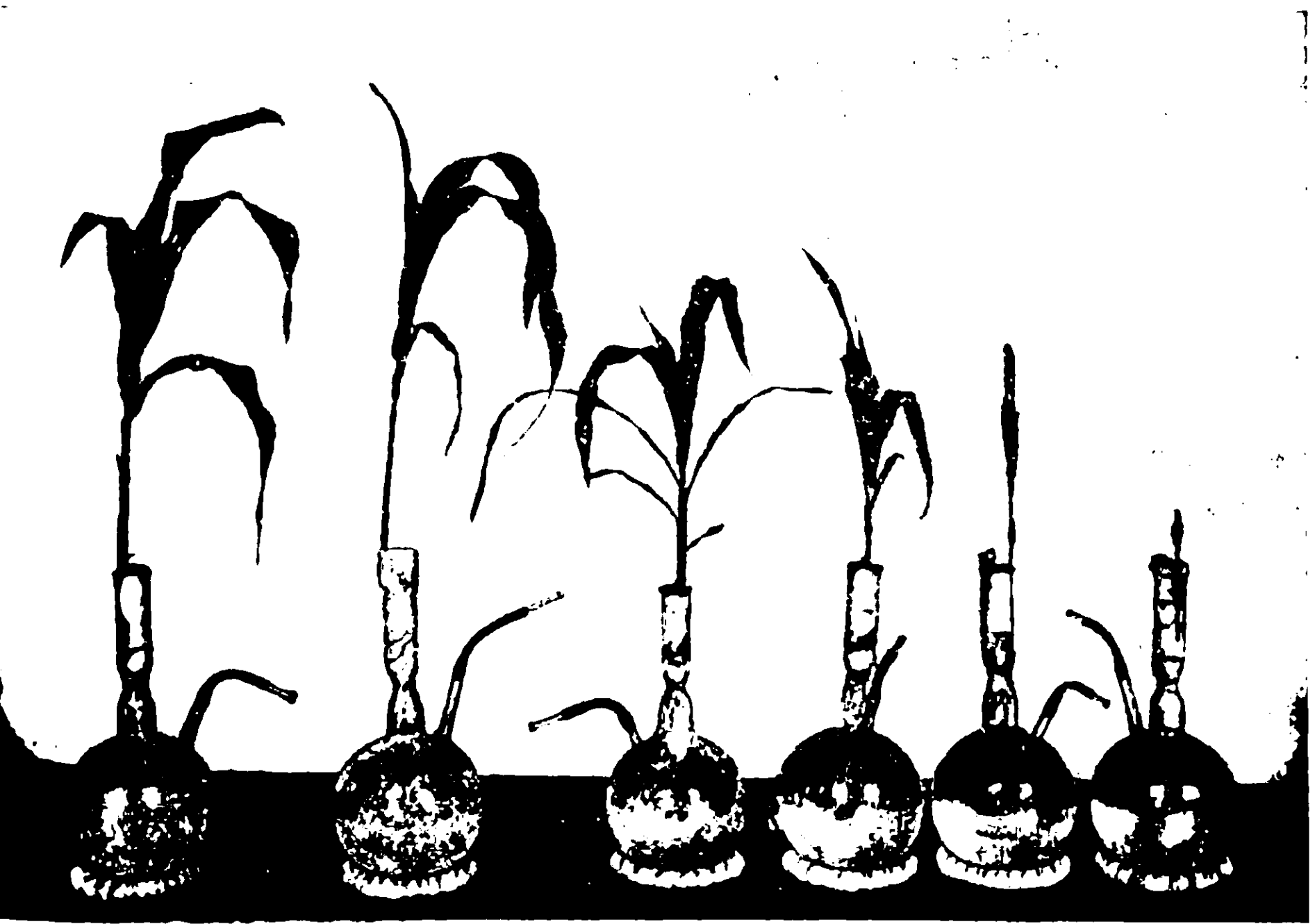
All'inizio delle prove mi è sembrato necessario di stabilire un punto tuttora controverso e della massima importanza per la mia ipotesi: cioè, se, data la presenza della sostanza organica nel mezzo di coltura, le piante potessero vivere al buio e se, in queste condizioni, formassero l'amido nelle foglie. Inoltre, a scopo di orientamento per le esperienzo successive, ho coltivato, tanto alla luce quanto al buio, diverse piante in soluzioni nutritizie a differenti concentrazioni di glucosio.

La soluzione nutritizia tipo conteneva, per litro.

Nitrato di calcio	gr.	1,00
Fosfato monopotassico	»	1,00
Solfato ammonico	»	0,25
Solfato di magnesio	»	0,20
Solfato ferroso	»	0,10
Cloruro manganoso	»	0,10
Carbonato di calcio	»	1,00
Cloruro di zinco Silicato di potassio	»	traccie

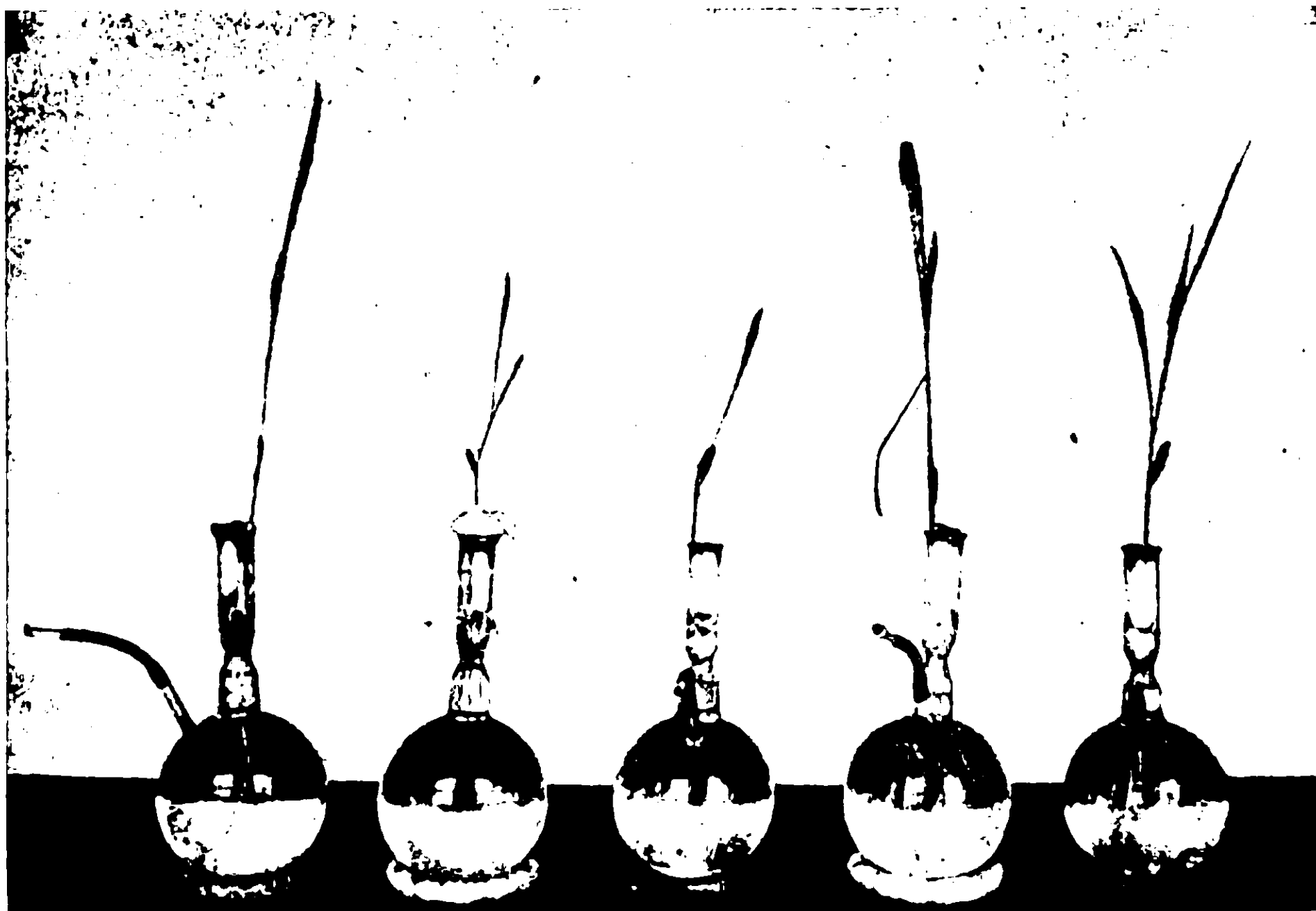
Alla soluzione veniva aggiunto il glucosio nella concentrazione rispettivamente di 1, 2, 4, 6 e 10 per cento. Come testimoni servivano piante coltivate nella soluzione nutritizia, ma senza glucosio. Queste prove furono eseguite all'aria libera, quindi in presenza di anidride carbonica.

Dalle esperienze alla luce è risultato (fig. 1) che le piante coltivate in soluzione a 1 e 2 per cento di zucchero erano lussureg-

FIGURA 1.

Da sinistra a destra:
Glucosio 1 per cento; glucosio 2 per cento; testimonio; glucosio 4 per cento glucosio 6 per cento; glucosio 10 per cento.

gianti e intensamente verdi; grosso il fusto, le foglie ben sviluppate, con spessa e forte costola mediana; il sistema radicale abbondantissimo. Il rigoglio era minore nelle piante testimoni e progressivamente ancor minore in quelle con 1, 6 e 10 per il cento di glucesio. Le

piante coltivate al buio (fig. 2) mostrarono invece tutte un accrescimento stentato; foglie lunghe, sottili, pallide; sistema radicale ridottissimo, e finirono per seccarsi, dopo aver esaurito le riserve del seme. Non si rivelò mai in esse la reazione dell'amido, nè macroscopicamente nè coll'osservazione microscopica. Che l'amido non potesse formarsi al buio mi venne del resto confermato dal fatto che le piante in soluzione zuccherina coltivate alla luce, che davano

Figura 2.

Da sinistra a destra:
Glucosio 1 per cento: glucosio 2 per cento: testimonio: glucosio 4 per cento
glucosio 6 per cento.

intensamente durante il giorno la reazione dell'amido, dimostravano di averne perduto ogni traccia nel corso di una notte.

Da queste esperienze è dunque risultato che, anche quando le piante sono in condizioni di poter assorbire il glucosio per le radici,

non si ha al buio, formazione di amido; inoltre che la concentrazione più appropriata del glucosio è quella dell'1 al 2 per cento.

Stabilito questo primo punto, era necessario di verificare se le piante trattate col glucosio avessero dato origine all'amido nelle foglie, anche in assenza di anidride carbonica. Una pianta di mais. coltivata nel modo anzidetto in soluzione acquosa con 2 per cento di glucosio, veniva a tal fine introdotta in una cassa di vetro a forma di parallelepipedo a base quadrata, di m. 0,40 di lato e dell'altezza di m. 0,90. Alcune foglie si ricoprivano parzialmente con piccole striscie di carta nera allo scopo di rendere meglio evidente la reazione dell'amido nelle parti scoperte. All'altezza delle foglie era posta una capsula piena di potassa caustica destinata ad assorbire l'anidride carbonica dell'aria ambiente e qoella emessa per respirazione. Accanto alla pianta in esame ne ponevo un'altra coltivata nello stesso modo, ma senza glucosio: essa aveva l'ufficio di testimone. La cassa si chiudeva ermetieamente nelle commessure con mastice da vetrai. Le piante venivano introdotte nella cassa alla sera; e nel pomeriggio del giorno successivo, dopo esposizione in luogo ben soleggiato, venivano prelevate le foglie per eseguirvi la reazione dell'amido. A tal fine esse si ponevano per qualche istante nell'acqua bollente e, dopo averle private della clorofilla coll'alcool a caldo, le immergevo in una soluzione di iodio iodurata (gr. 1 di iodio e gr. 4 di ioduro di potassio in 300 gr. di acqua). In tal modo ho potuto osservare che le foglie delle piante coltivate nella soluzione zuccherina manifestavano, soltanto nella parte non coperta dalla carta nera, nettamente la reazione dell'amido [1], mentre in quelle di controllo la reazione fu negativa. L'esperienza venne ripetuta varie volte, sempre con lo stesso risultato.

Queste prove indicano che l'amido aveva preso origine nelle foglie dal glucosio assorbito per le radici, e confermano la necessità dell'intervento della luce per la sua formazione.

Per avere qualche indizio se l'amido si formava dal glucosio per sintesi diretta o indirettamente per il processo fotosintetico, dall'anidride carbonica proveniente dalla sua completa ossidazione, ho voluto ricercare quale parte dello spettro solare avesse maggiore in-

[1] La reazione che si manifesta in queste condizioni è però sempre meno intensa che non nelle piante in vita normale.

fluenza nel fenomeno accennato. A questo scopo ho ripetuto l'esperienza precedente sostituendo nella cassa, ai vetri incolori, dei vetri azzurri al cobalto, nella presunzione che, se l'amido prendeva origine per sintesi clorofilliana, intercettando le radiazioni che vi presiedono principalmente, la reazione si sarebbe dovuta notevolmente ridurre.

L'esperienza mi ha dato dei buoni indizi, sebbene i vetri azzurri, che non potei trovare perfettamente omogenei, lasciassero passare, in qualche punto, anche la parte meno rifrangibile dello spettro. Nella cassa colorata ponevo alla sera, colle modalità precedentemente descritte, una pianta coltivata nella soluzione zuccherina al 2 per cento; nel pomerigio del giorno successivo eseguivo la reazione dell'amido. Essa in alcune foglie fu negativa, e in altre si ebbe un lievissimo accenno di colorazione.

Come controllo di questa esperienza ponevo in una cassa di vetro colorata, simile alla precedente, una pianta coltivata in soluzione priva di glucosio, e nell'atmosfera circostante facevo arrivare dell'anidride carbonica (eliminando, ben inteso, la capsula con la potassa dall'interno del recipiente). Eseguendo la reazione dell'amido, ho ottenuto un risultato analogo al precedente; e, cioè, alcune foglie non ne rivelàrono la presenza, ed altre manifestarono una lievissima colorazione.

È perciò da ritenersi che per la formazione dell'amido nelle piante vissute in soluzione zuccherina siano necessarie le stesse radiazioni che presiedono alla funzione clorofilliana, poichè la reazione ottenuta nell'esperienza coi vetri azzurri era molto inferiore a quella con la luce bianca ed uguale a quella manifestata dalle piante testimoni tenute nella cassa colorata, in presenza di anidride carbonica.

Incoraggiato da questo risultato che costituisce un indizio di notevole importanza in appoggio alla mia ipotesi, ho istituito un'altra esperienza che meglio valesse a dimostrarne il fondamento. Se nella pianta coltivata in soluzione zuccherina ed in atmosfera priva di anidride carbonica la formazione dell'amido avviene in seguito all'ossidazione completa del glucosio, ho pensato che sottraendo, dall'atmosfera ambiente, oltre all'anidride carbonica, anche l'ossigeno, non potendosi così ossidare il glucosio, l'amido non si dovrebbe più formare.

Per vedere se questa supposizione fosse giusta, ho disposto una esperienza nel modo indicato dalla figura 3. Nel vaso *a*, ripieno di soluzione di potassa caustica, immergevo il pallone *b* nel quale era coltivata la pianta in soluzione nutritizia con 9 per centc di glucosio. La parte aerea della pianta veniva introdotta nel pallone capovolto *c* della capaciià di circa 8 litri, il cui collo pescava per un paio di centimetri nel liquido del vaso *a*, determinando con esso la chiusura

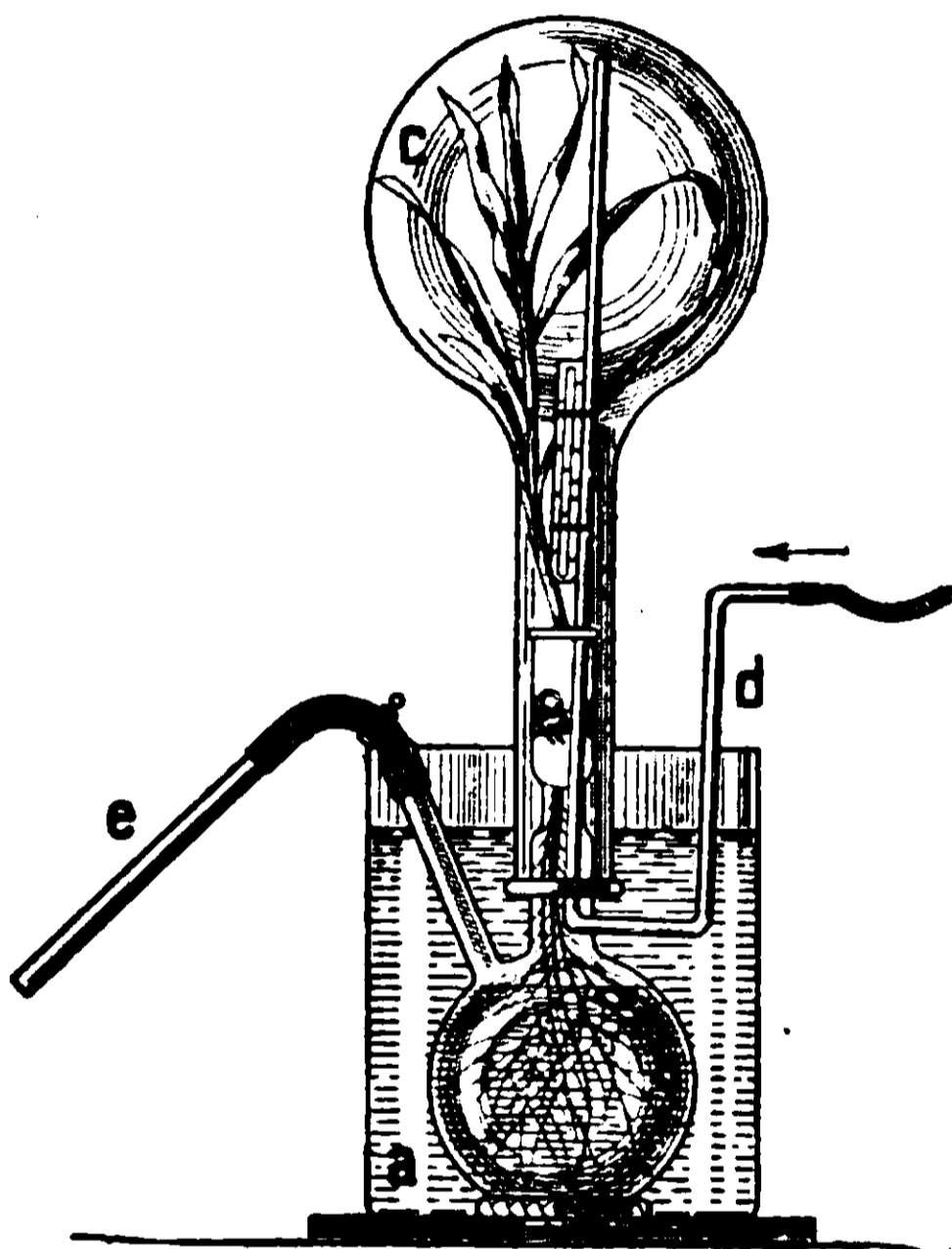



FIGURA 3.

idraulica. Nel pallone era posto inoltre un tubo ripieno di potassa in cannelli. Per mezzo del tubo *d*, che arrivava al fondo del pallone capovolto, si riempiva questo di azoto previamente purificato dall'ossigeno col rame rovente e dall'anidride carbonica per mezzo di una Drechsel contenente soluzione di potassa caustica in cannelli. Per eliminare l'ossigeno nello spazio vuoto del pallone di coltura, veniva determinata per il tubo *e* una leggera aspirazione. La prova veniva iniziata la sera, Dopo aver riempito di azoto il pallone *c* ed aver aspirato l'aria del pallone *b*, si chiudeva la pinza del tubo *e*: quindi si continuava a far passare, per tutta la durata dell'esperienza, una

lenta corrente del gas allo scopo di impedire che, per variazioni di temperatura, il liquido alcalino del vaso fosse aspirato nel pallone capovolto. Nel pomeriggio del giorno successivo, dopo esposizione in luogo ben soleggiato. eseguivo su alcune foglie la reazione dell'amido. Questa fu negativa. L'esperienza venne ripetuta numerose volte con lo stesso risultato, sebbene le piante così trattate rimanessero vitali, poichè esponendole, dopo tolte dall'upparecchio, per breve tempo all'aria libera, oppure tenendole il giorno successivo in atmosfera priva di anidride carbonica ma contenente ossigeno, rivelavano nettamente la presenza dell'amido.

Come controllo di questa esperienza e per meglio assicurarmi che l'assenza dell'amido non fosse dovuta ad uno stato di sofferenza delle piante per la mancanza di ossigeno, ponevo alla sera, contemporaneamente alla pianta in esame, in un apparecchio uguale (senza potassa), un'altra pianta che tenevo, fino al pomeriggio del giorno susseguente, in atmosfera priva di ossigeno, ma formata, oltre che dall'azoto, da un poco di anidride carbonica. Nelle foglie delle piante così trattate ho ottenuto sempre, intensamente, la reazione dell'amido.

Appare dunque da questa prova che, in assenza di anidride carbonica, sebbene si trovi il glucosio nel mezzo di coltura, l'amido non pnò formarsi nelle foglie se si sottrae anche l'ossigeno dall'atmosfera circostante.

I risultati delle esperienze descritte in questa Nota si possono così riassumere:

1) le piante coltivate in soluzione di glucosio manifestano nelle foglie la presenza dell'amido anche in assenza di anidride carbonica, ma soltanto alla luce;

2) la regione dello spettro solare che ha la massima influenza per la formazione dell'amido nelle anzidette condizioni è quella stessa che ha la maggior azione nella funzione clorofilliana;

3) le piante coltivate in soluzione zuccherina ed in atmosfera priva di anidride carbonica e di ossigeno, anche se alla luce, non formano, nelle foglie, l'amido.

La conclusione più logica che da ciò si possa ricavare è, a mio avviso, la conferma della mia ipotesi, secondo la quale lo zucchero assorbito per le radici viene, dall'ossigeno atmosferico, nell'interno

della pianta, ossidato fino ad anidride carbonica la quale, nelle foglie, dà origine all'amido in virtù della funzione clorofilliana. Che il glucosio assorbito venga nella pianta facilmente ossidato, appare anche dalle esperienze del Molliard (1) che osservò, in piante trattate con glucosio, un maggior grado di acidità; indizio di ossidazione incompleta dello zucchero.

Mi riserbo di proseguire lo studio di questo argomento sperimentando sostanze di natura diversa dal glucosio e segnatamente corpi della serie aromatica che presumo vengano anch'essi dalle piante energicamente ossidati.

Bologna - Laboratorio di chimica agraria della R. Università.

Sulla ricerca chimico-legale del mercurio.

Nota di CARLO LUIGI SPICA.

Non è raro il caso in cui il perito-chimico si trovi di fronte a reperti cadaverici di un individuo la cui morte si sospetti avvenuta per avvelenamento dovuto a composti di mercurio. Ora, fra i molteplici quesiti che l'Autorità Giudiziaria può sottoporre al perito-chimico, può avvenire anche ve ne sia uno del seguente genere: « se, cioè, il mercurio riscontrato in una ricerca su materiali cadaverici, si rinvenga allo stato insolubile e quindi forse ancora inattivo, o allo stato solubile ». Anzi, onde dare lumi sufficiente alla Giustizia, tale quesito deve porsi qualsiasi chimico che indaghi sul contenuto del tubo gastroenterico indipendentemente da quanto l'Autorità giudiziaria abbia formulato.

Data la grande importanza della quistione, perchè dal responso del perito-chimico può anche decidersi la condanna o l'assoluzione di individui sospetti di omicidio, ho creduto opportuno di sottoporre la questione ad un esame accurato e cioè, ho voluto vedere se, per fenomeni di ossidazione o di riduzione in presenza di sostanze carnee, in seno al liquido alcolico nel quale comunemente vengono conservati

(1) Compt. rend. de l'Acad. des sciences, *141*, 389 (1915).

gli avanzi cadaverici, possa avvenire che materiali viscerali contenenti o calomelano o cloruro mercurico, diano all'esame chimico reazioni tali che là dove in origine si trovava il mercurio sotto forma di composto insolubile (calomelano) lo si rinvenga poi come composto solubile, e viceversa.

In vero si ammette generalmente che i diversi preparativi di mercurio e anche il mercurio metallico subiscono nel tubo digerente delle reazioni che conducono alla formazione di cloruro mercurico, il quale con l'albuminà dà un composto, che l'eccesso di albumina discioglie e che sotto questa forma di albnminato passa nel sangue. Ed è anzi con tale ammissione che si spiegherebbe la differenza di tossicità tra alcuni composti di mercurio, poichè la loro trasformazione in albuminato si avvera rapidamente pei composti solubili e lentamente per quelli insolubili. Ma se questo vale per l'azione che si svolge nel tubo digerente quando questo funziona, non si potrebbe asserire valga per il caso in cui si tratti di sostanze viscerali reperte.

M. T. Lecco [1], in occasione di una perizia chimico-legale, aveva osservato che sostanze alimentari (pesce e cavoli sotto aceto) lasciate con una piccola quantità di cloruro mercurico, dopo 15 giorni erano capaci di cedere il sublimato per estrazione con alcole o con etere, mentre dopo 6 settimane non lo cedevano più agli stessi solventi e solo distillando il materiale egli aveva potuto trovare del *mercurio metallieo* nel distillato. Aveva così concluso che il sublimato può essere riconosciuto come tale nei miscugli con sostanze organiche solo dopo poco tempo estraendolo a temperatura ordinaria con alcole od etere, ma che con lungo riposo, o a caldo, le sostanze organiche fanno decomporre il cloruro mercurico. Questa osservazione di Lecco fu fatta sul materiale che, a quanto pare, non era stato conservato in alcole, si riferisce solamente al cloruro mercurico e si limita a fare rilevare che il sale di mercurio non era più estraibile con alcole o con etere. Pertanto, in vista anche delle deduzioni che se ne possono trarre, mi parve opportuno istituire le esperienze che in quanto segue descrivo.

Dentro un vaso di vetro a tappo smerigliato immersi in alcole a 95° circa grammi 200 di materiali viscerali freschi e vi si aggiunsi

[1] Ber. d. Deut. chem. Ges., XIX, (1), 1175 e Chem. Centr., 1910, I, 1752.

1 c. c. di soluzione acquosa di cloruro mercurico al 4 %, cioè in totale milligrammi quattro del sale. — In altro vaso simile e in uguali condizioni per quanto si riferisce al peso dei visceri ed all'alcole, aggiunsi invece mezzo grammo di calomelano purissimo (esente di cloruro mercurico).

I due vasi ben chiusi furono lasciati a sè per un periodo di oltre due anni in una stanza del laboratorio alla luce diffusa.

Trascorso tale periodo, ho sottoposto all'indagine analitica, separatamente. i materiali contenuti nei due vasi, procedendo in modo simile tanto pel caso in cui era stato adoperato il calomelano, quanto per quello in cui era stato aggiunto il cloruro mercurico. E precisamente furono fatte le seguenti operazioni.

Fu filtrato il contenuto alcolico e l'indisciolto fu lavato prolungatamente con acqua distillata: si ottenne così un *liquido alcolico-acquoso.*

Il materiale viscerale indisciolto venne poi trattato in capsula con acido cloridrico al 10 % a temperatura ordinaria per alcune ore e quindi raccolto su filtro e lavato con acqua distillata fino ad eliminare l'acidità: ottenni così una *soluzione acquoso-cloridrica.*

Successivamente il materiale viscerale fu trattato entro capsula a temperatura ordinaria con soluzione acquosa di acido nitrico al 10 % e, dopo alcune ore, anche qui per filtrazione e lavracri con acqua distillata ebbi una *soluzione acquoso-nitrica.*

In ultimo i visceri indisciolti, con tutti i filtri che li avevano contenuti nelle varie operazioni precedenti, vennero sottoposti a decomposizione con acido cloridrico e clorato potassico, seguendo il processo Fresenius-Babo ed ottenni in tal modo un nuovo *liquido acido dalla* provenlente *decomposizione dei visveri.*

Il processo Fresenius-Babo venne pure applicato in qualcuno dei liquidi acquoso-cloridrici, o nitrici, quando per la loro evaporazione a. b. m. si osservò che esso era ancora fortemente inquinato per sostanze organiche.

In quei casi nei quali fu adoperato il miscuglio di acido cloridrico e clorato potassico per la decomposizione delle sostanze organiche, i liquidi vennero sottoposti a corrente di gas carbonico per eliminare il cloro libero presente e successivamente all'azione di gas solfidrico. I precipitati ottenuti con l'idrogeno solforato vennero os-

sidati per quanto possibile o con acqua ossigenata in presenza di ammoniaca, o con acqua regia, e le soluzioni avute, evaporate a secco a b. m., vennero poi trasformate in soluzioni acquose debolmente cloridriche, nelle quali si immersero per 24 ore dei fili di rame ben digrassati e puliti avvolti a spirale. Dopo tale tempo, le spirali di rame vennero lavate bene con acqua distillata, poi con alcole e con etere, lasciate a temperatura ordinaria per tempo sufficiente entro essiccatori e, quando si riconobbero bene asciutte, vennero sottoposte a riscaldamento entro appositi tubicini di vetro difficilmente fusibile, chiusi ad una estremità ed assottigliati per un lungo tratto della estremità aperta, seguendo le indicazioni di Fürbringer (1) e di Jannasch (2), onde ottenere eventualmente prima un sublimato di mercurio metallico e poi il corrispondente ioduro.

In qualche caso, come p. es. nell'esame del liquido acquoso-cloridrico proveniente dai visceri contenenti il calomelano, la ricerca del mercurio venne fatta direttamente sottoponendo il liquido a lenta elettrolisi ed impiegando come elettrodi due fili di platino avvolti a spirale messi in comunicazione coi poli di un accumulatore. Quando, dopo un numero sufficiente di ore, venne sospesa la corrente, i due fili di platino vennero lavati bene con acqua e con alcole, essiccati, e tra essi quello che aveva funzionato da catodo, fu sottoposto alle stesse operazioni indicate sopra a proposito delle spirali di rame.

I risultati ottenuti dalle varie esperienze fatte sono riassunti nel secondo quadro:

(1) Beri. klin. Woohenschr., 1878, n. 23.
(2) Zoit. anorg. Chem., 12°, 143 (1896).

	Reazioni ottenute dai	
	Visceri con calomelano	Visceri con cloruro mercurico
Liquido alcoolico-acquoso (decomp. proc. Fresenius-Babo).	Reaz. assai dubbia	Reaz. affermativa abbastanza netta
Liquido cloridrico-acquoso (elettrolisi diretta)	» afiermativa marcatiss.	» affermativa
Liquido cloridrico-acquoso (dopo l'elettrolisi, decomp. col proc. Fresenius-Babo	» affermativa netta	» affermativa
Liquido nitrico-acquoso (dee. proc. Fresenius-Babo . . .	» dubbia	» molto dubb.
Liquido dalla decomposizione dei visceri (proc. Fresenius-Babo)	» affermativa marcatiss.	» dubbia

Sebbene le esperienze anzidescritte siano state iniziate con lo scopo di ottenere, oltre che dati qualitativi, anche risultati quantitativi, per varie ragioni e precipuamente per il rilevante frazionamento del materiale, mi fu necessario rinunziare al primo proponimento. Credo, ciò non pertanto, di potere venire alle seguenti

Conclusioni:

1º Il cloruro mercurico, messo in contatto coi visceri anche in liquido alcolico-acquoso, in parte rilevante passa ad uno stato tale (probabilmente *albuminato*) da non essere asportato che con l'aiuto di acqua cloridrica. Solo in quantità molto piccola passerebbe allo stato di composto non asportabile dal liquido cloridrico o nitrico e solubilizzabile per azione simultanea di acido cloridrico e clorato potassico.

2º È assai dubbio che nelle condizioni in cui i materiali erano stati esposti, una piccola quantità di calomelano sia passata, sotto forma solubile, nel liquido alcolico-acquoso.

3° È sicuramente dimostrato che una quantità molto rilevante di calomelano, nelle condizioni di conservazione anzidette, si trasforma in composti (probabilmente *albuminato*) solubili in liquido acquoso-cloridrico e *per la massima parte* isolabile da esso liquido allo stato di mercurio metallico mediante semplice elettrolisi.

4° È sicuramente dimostrato che il calomelano resta anche in quantità notevole inalterato, o almeno sotto forma tale da non essere solubile in liquidi cloridrici o nitrici, e solubilizzabile mediante trattamento con acido cloridrico e clorato potassico.

Ciò posto, in una indagine chimico-legale per mercurio, onde rispondere con sufficiente dettaglio ai quesiti che l'Autorità Giudiziaria ha fatto, e specialmente a quelli riguardanti *la natura del composto di mercurio* adoperato come veleno, parmi necessario che il perito esamini separatamente porzioni aliquote dei liquidi alcolico-acquosi in cui i materiali sospetti si trovassero conservati, e porzioni aliquote dei liquidi provenienti da trattamenti ripetuti fatti a temperatura ordinaria con acido cloridrico al 10 $^0/_0$, prima di applicare il processo di decomposizione di Fresenius-Babo od altro congenere.

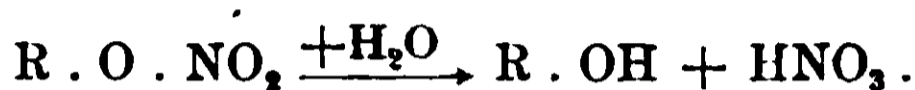
Perchè, così agendo, specialmente quando si esamina l'apparecchio gastro-enterico, mentre si potrà fare rilevare se e quanto calomelano si trova ancora intatto (parte solubilizzabile solo con acido cloridrico e clorato potassico), si potrà dedurre se saie solubile di mercurio fu ingerito [esame del liquido alcolico-acquoso, o, secondo Lecco (v. pagina 2) del liquido proveniente da trattamenti con alcole e con etere] e si potrà dire se e quanto mercurio si trova sotto forma solubile in acido cloridrico diluito, facendo le necessarie riserve relativamente alla provenienza di quest'ultimo, che può derivare tanto da composti originariamente insolubili (calomelano) e corroborando in ogni caso i risultati dell'analisi chimica coi dati clinici sul decorso dell'avvelenamento o con le lesioni anatomiche (stomatite, colite ulcerosa od emorragica, nefrite, ecc.).

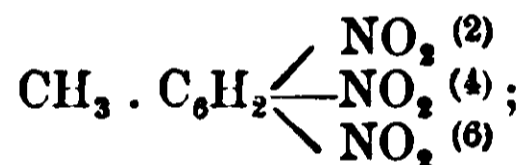
Padova. — Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della Regia Università.

Sulla verifica del titolo d'azoto degli esplodenti a costituzione di eteri nitrici.

Nota di BERNARDO ODDO.

Gli esplosivi che si ottengono per nitrazione di sostanze organiche formano, come è noto, due gruppi di distinta costituzione chimica. Gli uni sono degli eteri nitrici, essendo saponificabili dagli alcali con formazione del composto alcoolico e d'acido nitrico:

$$R . O . NO_2 \xrightarrow{+H_2O} R . OH + HNO_3 .$$

Gli altri sono invece dei veri nitroderivati, $R_1 . NO_2$, semplici o miscugli di essi, non decomponendosi sotto l'influenza degli alcali in modo da riprodurre i prodotti di partenza. Appartengono a questi il *tritolo* o trinitrotoluene simmetrico:

$$CH_3 . C_6H_2\begin{matrix} / NO_2\ (2) \\ - NO_2\ (4) \\ \backslash NO_2\ (6) \end{matrix} ;$$

la *melenite* o trinitrofenolo [1], e poi altri come la *cresilite* ò cresolo nitrato e la *lyddite,* che è acido picrico e dinitrobenzolo con piccole quantità di vasellina, che viene aggiunta, analogamente ad altri prodotti (canfora, carbonati, idrocarburi varî, difenilammina, ecc.) come stabilizzante, per diminuire la sensibilità dei differenti esplosivi ed anche per abbassare lo sviluppo di calore.

Appartengono invece ai primi, fra i più usati e annoverando sempre assieme quelli a tipo semplice o le miscele, il *fulmicotone,* il *cotone collodio* e le cosi dette *polveri infumi.*

Queste sono, d'ordinario, nitrocellulose gelatinizzate con un solvente appropriato (acetone, etere acetico, miscela d'alcool e d'etere, ecc.) assieme ad altri prodotti, anche inorganici (nitrato di potassio, nitrato di bario, ecc.), che determinano la totale combustione della nitrocellulosa. Ne risultano i diversi tipi di polvere da guerra e da caccia; quest'ultime policrome, dai nomi spesso strani, numerose, per quanto di composizione non di rado del tutto identica.

[1] Originariamente (Francia, 1886) la melenite era formata di acido picrico con 30 $^0|_0$ di binitrocellulosa.

Alcune polveri da tiro contengono anche la nitroglicerina (Nobel 1888) o più esattamente l'etere trinitrico della glicerina. Tale prodotto che da solo non viene impiegato come mezzo balistico, perchè liquido al disopra di 7° [1] e perchè possiede un'elevata temperatura di combustione, gelatinizza ed anche scioglie alcune cellulose nitrate, ed assieme a queste, trattate quando occorra, con altri opportuni solventi, forma i più comuni esplosivi da guerra, dei quali ricordo la *balistite*, e la *solenite*, adottate dal nostro esercito e dalla marina, che si differenziano per la qualità delle nitrocellulose impiegate e per i rapporti diversi fra nitroglicerina e nitrocellulosa.

Fra le verifiche delie qualità chimiche di tali esplosivi [2] si dà molto valore alla determinazione del titolo di azoto delle nitrocellulose impiegate, e ciò necessariamente, non potendosi ad esse applicare, data la loro natura, il comodo e molto spedito saggio di purezza e quindi d'individualizzazione chimica, basato sulla determinazione del punto di fusione che è estensibile invece alla maggior parte degli esplodenti a costituzione di veri nitroderivati.

La nitrazione della cellulosa poi, oltre a fornire prodotti amorfi, infusibili, conduce anche a miscugli di nitrocellulose, a gradi di nitrazione più o meno vicini fra di loro.

Ammettendo per la cellulosa la formula quadrupla (Vieille):

$$C_{24}\,H_{28}\,O_8\,(OH)_{12}$$

[1] La nitroglicerina mantenuta per lungo tempo al disopra di 7°, cristallizza in lunghi aghi, prismatici, contraendosi di circa $^1/_{12}$ del proprio volume. Tuttavia essendo un prodotto che dà luogo, molto marcatamente, a dei fenomeni di soprafusione, i valori delle sue costanti fisiche si differenziano fra uno sperimentatore e l'altro. Osservazioui abbastanza recenti tendono ad ammettere che possa esistere in due forme isomere: una labile, p. f. 2°, 8; l'altra stabile, p. f. 13°, 5. Hebbert, Zeitschr. für das gesamnte Schiess und Sprengstoffwesen, IX, 83 (1914): Moniteur scient. *84*: 53 (1917); G. Oddo, Gazz. chim. italiana, *45*, I, 414 (1915).

[2] Le verifiche delle qualità chimiche si limitano, ordinariamente, a tre: 1° Misura della stabilità, secondo Abel, cioè riscaldamento dell'esplosivo ad una temperatura fissa per provocarne l'incipiente decomposizione, ehe si manifesta col colorarsi di una cartina imbevuta di salda d'amido iodurata. Il tempo che passa fra l'inizio del riscaldamento e la comparsa della colorazione costituisce l'indice di stabilità; 2° Determinazioue del rapporto centesimale fra nitrocellulosa e nitroglicerina. Si eseguisce estraendo la nitroglicerina con etere etilico; 3° Determinazione del titolo d'azoto della nitrocellulosa residuale che viene eseguita, generalmente col nitrometro di Lunge.

si ha come formula generale del prodotto di reazione fra acido nitrico e cellulosa:

$$C_{24}\,H_{28}\,O_8\,(.\,O\,.\,NO_2)_n\,(OH)_{12-n}$$

e quindi dodici diversi eteri nitrici possibili, la cui formazione dipende essenzialmente dalla concentrazione della miscela solfo-nitrica, dal rapporto fra i due acidi, dall'umidità e dallo stato fisico in genere della cellulosa, dalle proporzioni fra miscuglio nitrante e la cellulosa, dalla temperatura del miscuglio acido e dal tempo di durata della reazione.

Data però la difficoltà di poterli praticamente fissare è invalso l'uso di dividerli in tre gruppi o categorie a proprietà fisiche diverse [1]: fulmicotone, cotone collodio e cotone a basso titolo di nitrazione [2].

Nel gruppo del fulmicotone vengono comprese le miscele di decanitrocellulosa e di endecanitrocellulosa ed il dodecanitrocomposto. Caratteristica del gruppo è l'insolubilità o quasi nel miscuglio di alcool ed etere e nella maggior parte degli altri solventi; inoltre la spiccata rapidità di combustione all'aria libera senza lasciare residuo carbonioso.

Appartengono al gruppo del cotone collodio l'octo e la ennecanitrocellulosa e si differenziano dai termini superiori per la completa

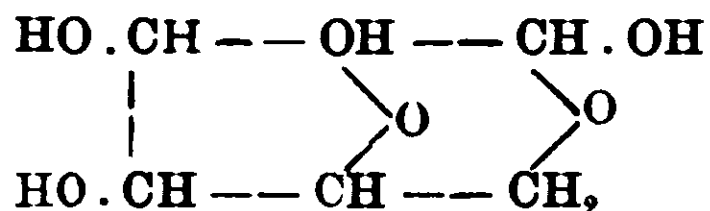
[1] E da ricordare tuttavia che le proprietà fisiche delle cellulose nitrate possono modificarsi col variare delle condizioni nelle quali si compie la nitrazione. Così si sono potuti ottenere con acidi di concentrazione diversa, prodotti che pur avendo lo stesso titolo d'azoto presentavano differenti caratteri di solubilità. Solo attenendosi rigorosamente a determinate prescrizioni, è possibile avere cellulose nitrate a titolo d'azoto costante ed ad un tempo con caratteri di solubilità fissi.

[2] Più semplicemente si usa anche classificare gli eteri nitrici della cellulosa con tre sole formole riferendole alla molecola a C_6:

1° Trinitrocellulosa, $C_6H_7\,(.\,O\,.\,NO_2)_3\,O_2$ o gruppo del fulmicotone;

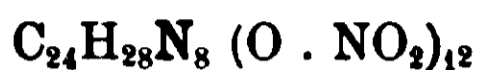
2° Binitrocellulosa, $C_6H_8\,(.\,O\,.\,NO_2)_2\,O_3$ o gruppo del cotone collodio;

3° Mononitrocellulosa, $C_6H_9\,(.\,O\,.\,NO_2)\,O_4$ o gruppo dei prodotti a basso titolo di nitrazione. Strutturisticamente possono così riferirsi ad uno degli schemi semplici proposti, e fra questi ricordo quello di Green (1894) che rappresenta la cellulosa come un'anidride interna del glucosio:

$$\begin{array}{l} HO.CH - - OH - - CH.OH \\ \quad\;\; | \qquad\quad \searrow O \quad\; \searrow O \\ \quad\;\; | \qquad\quad \swarrow \qquad\; \swarrow \\ HO.CH - - CH - - CH_2 \end{array}$$

solubilità nella miscela di alcool ed etere. La nitroglicerina le gelatinizza ed in piccola quantità anche le scioglie; all'aria libera bruciano meno rapidamente e lasciano un piccolo residuo carbonioso.

Il gruppo infine del cotone a basso titolo di nitrazione comprende tutti gli altri gradi inferiori delle cellulose nitrate, delle quali alcune sono solubili nella miscela di alcool ed etere ed altre lo sono anche nell'alcool assoluto.

Come esplodenti hanno applicazione pratica soltanto i prodotti che appartengono ai primi due gruppi. Il percento teorico in azoto va da un massimo di 14,17 per la dodecanitrocellulosa:

$$C_{24}H_{28}N_8\ (O\ .\ NO_2)_{12}$$

ad un minimo di 11,14 per la octonitrocellulosa:

$$C_{24}H_{28}O_8\ (\ .\ O\ .\ NO_2)_8\ (OH)_4\ .$$

Un etere nitrico cellulosico a 14,17 % di N non è stato però ancora preparato, ed è dubbio se possa o no ottenersi [1]. D'ordinario le fabbriche di esplosivi arrivano a fornire del fulmicotone a 13,50 a 13,20 % di azoto, per 13,48 % che è la media teorica dell'azoto delle tre cellulose nitriche che lo costituiscono, ciò che rende probabile che nella miscela prevalga l'endeca alla decanitrocellulosa, ammettendo dubbia la presenza del dodecanitroderivato.

Per il cotone collodio si arriva invece a 12,5 a 11,5 % di azoto, per 11,71 che è la percentuale media fra ennea ed octonitrocellulosa.

Tuttavia nelle richieste contrattuali possono ancora trovarsi come permesse delle diminuzioni, per quanto piccole, sul titolo massimo d'azoto, in considerazioni delle difficoltà inerenti per raggiungerlo; ed inoltre delle variazioni fra minimi e massimi in rapporto all'uso al quale è destinato l'esplosivo ed anche alla lavorazione che gli si fa subire per avere la forma ultima più adatta per gli scopi balistici.

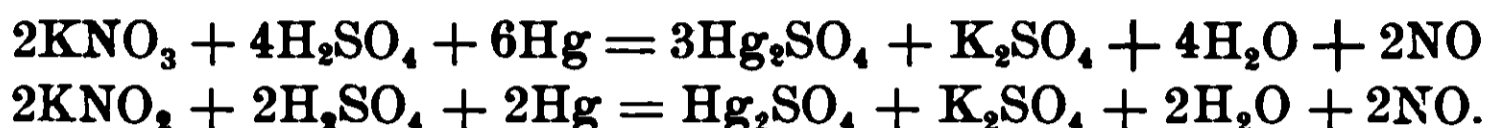
Ciò assieme alle brevi notizie, d'indole generale esposte, ho voluto ricordare per l'esatta interpretazione delle determinazioni che formano l'oggetlo della presente Nota.

[1] Come massimo grado di nitrazione si è ottenuto finora 13,90 a 14,00 % di N, sostituendo come agente disidratante l'anidride fosforica all'acido solforico. Daniel, Dictionaire des matieres explosives.

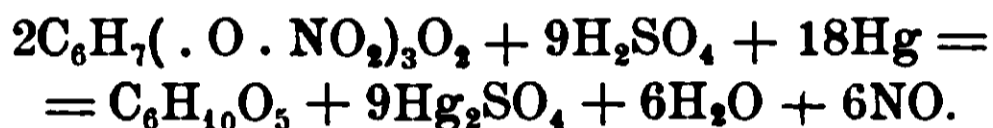
***

La verifica del titolo di azoto dei suddetti esplosivi, viene da noi generalmente eseguita mediante il nitrometro di Lunge; in Francia ed in qualche altra Nazione s'impiega anche il metodo di Schlösing per l'azoto nitrico.

L'uso del nitrometro è basato, come è noto, sulla reazione di W. Crum [1], secondo cui i nitrati ed i nitriti, disciolti nell'acido solforico, reagiscono col mercurio, riducendosi ad ossido di azoto:

$$2KNO_3 + 4H_2SO_4 + 6Hg = 3Hg_2SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O + 2NO$$
$$2KNO_2 + 2H_2SO_4 + 2Hg = Hg_2SO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O + 2NO.$$

Essa è estensibile anche agli eteri nitrici e quindi agli esplodenti dei quali si è fatto cenno, che hanno come carattere peculiare di essere solubili in acido solforico concentrato [2].

Riportandola al fulmicotone, per il quale uso, per semplicità la formula unica a C_6, si ha:

$$2C_6H_7(.O.NO_2)_3O_2 + 9H_2SO_4 + 18Hg =$$
$$= C_6H_{10}O_5 + 9Hg_2SO_4 + 6H_2O + 6NO.$$

L'ossido di azoto si misura nello stesso nitrometro (dove avviene la reazione), costituito da due tubi di vetro, contenenti del mercurio metallico e comunicanti fra loro mediante un robusto tubo di gomma. Il volume gassoso letto deve poi subire le correzioni ordinarie di temperatura e di pressione, secondo la nota formula:

$$V_t. = \frac{V_0 . H}{760 (1 + \alpha t)}$$

ed i risultati vengono espressi da noi, come in Inghilterra ed in Germania in N $^0/_0$ [3], mentre in Francia si usa anche di esprimerli in cc. di NO sviluppati da gr. 1 di sostanza [4]:

15,95 cc. di NO = 1,00 $^0/_0$ di azoto
1,00 cc. di NO = 0,062718 di azoto.

(1) Berichte, XI, 458; Zeitschrift analyt, Chemie, XIX, 207.

(2) È mio intendimento di studiare, appena mi sarà possibile, il comportamento di tali cellulose nitrato disciolte in acido solforico assoluto secondo i lavori di questi ultimi anni di G. Oddo ed anche di A. Hantzsch.

(3) In tal caso serve vantaggiosamente la formola:

$$N\ ^0/_0 = 0,022557 \frac{V.H}{P(273 + t)}$$

essendo V il volume di NO osservato alla temperatura t ed alla pressione H, e P il peso della sostanza impiegata.

(4) G. Lunge, Journal of Amer., Chem. Soc. XXIII, n. 8; Moniteur scient. XVI, 361 (1902).

La seguente tabella mette a confronto i numeri che si ottengono con i due modi diversi di rappresentazione del titolo d'azoto:

GRADI di NITRAZIONE	Formola —	P. molec. —	N % —	NO per gr. 1 cc.
Dodecanitrocellulosa .	$C_{24}H_{28}O_{20}(NO_2)_{12}$	1188,76	14,17	225,53
Endecanitro	$C_{24}H_{29}O_{20}(NO_2)_{11}$	1143,73	13,50	215,32
Decanitro	$C_{24}H_{30}O_{20}(NO_2)_{10}$	1098,70	12,78	203,87
Enneanitro	$C_{24}H_{31}O_{20}(NO_2)_9$	1053,67	11,98	191,08
Octonitro	$C_{24}H_{32}O_{20}(NO_2)_8$	1008,64	11,13	177,52
Eptanitro	$C_{24}H_{33}O_{20}(NO_2)_7$	963,61	10,19	162,53
Esanitro	$C_{24}H_{34}O_{20}(NO_2)_6$	918,58	9,17	146,26
Pentanitro	$C_{24}H_{35}O_{20}(NO_2)_5$	873,33	8,04	128,24
Tetranitro	$C_{24}H_{36}O_{20}(NO_2)_4$	828,32	6,77	108,01

Il metodo certamente rende degli ottimi servizi e come speditezza è anche superiore a quello di Schlösing, malgrado abbia il maneggio un po' delicato dell'apparecchio [1], sopratutto per il peso della non indifferente quantità di mercurio del tubo dove si svolge la reazione che viene provocata dietro agitazione, e per le manipolazioni inerenti ai lavaggi, e per quelle della lettura stessa del volume gassoso formatosi, dovendosi tener conto della diversa densità fra la colonna acida che si trova, a reazione ultimata, nel tubo misuratore, rispetto a quella unicamente di mercurio del tubo livellatore.

Avendo bisogno tuttavia di eseguire, con una certa sveltezza e di pari passo alle altre verifiche chimiche ed a quelle fisiche (come

[1] Oltre al nitrometro, al quale ho accennato, si usa anche il *volumetro* a gas di Lunge, che offre il vantaggio di rendere inutile, per la misura dei gas, l'osservazione della temperatura e della pressione atmosferica, avendo un terzo tubo a mercurio di *correzione* o riduzione del volume gassoso.

capita spesso in questi tempi di demolizione e di ricostruzione febbrile a cui assistiamo e partecipiamo) tutta una serie di determinazioni di esplosivi appartenenti a lotti diversi, si richiedono batterie di nitrometri che esigenze varie non permettono sempre di possedere.

Il metodo inoltre interessa anche altri prodotti di altri rami d'industria non meno importanti. Ricordo il nitrato di sodio grezzo, così largamente impiegato per fini differenti (conversione in nitrato di potassio, fabbricazione di polveri piriche, di acido nitrico, ecc.) e la così detta *nitrosa* che nella produzione dell'acido solforico si raccoglie alla base della torre di Gay-Lussac. Essa spesse volte costituisce l'oggetto di analisi chimiche, potendo arrivare a contenere da 1, a 2,5% di acido nitroso, quantità necessaria a conoscersi per l'andamento dell'operazione delle camere di piombo.

A me è sembrato pertanto che la verifica del titolo azotometrico si potesse rendere più spedita, di più facile esecuzione e praticabile contemporaneamente per differenti campioni, trasformando il metodo da volumetrico a ponderarle, mediante l'impiego di un semplice apparecchio a spostamento, in modo analogo a quanto ho fatto, qualche anno addietro, per la determinazione del percento e del numero degli idrogeni attivi nelle molecole organiche ([2]).

L'ossido di azoto ha infatti una densità abbastanza elevata, d=1,037 rispetto all'aria = 1. Un litro di NO pesa gr. 1,341 a 0° e 760 mm. di pressione, per cui anche a volersi attenere al volume di 125 cc. che è la quantità normale misurabile nel nitrometro, si viene ad avere un peso più che sensibile, superiore a 15 cgr. ([3]).

Numerose esperienze, eseguite anzitutto con nitro, poi con nitrocellulose diverse — nitrocellulose ordinarie (non gelatinizzate) e nitrocellulose ricavate da balistite — e con nitroglicerina, mi hanno confermato le previsioni.

([2]) Gazz. chim. ital. XLI, I, 231 (1911).

([3]) I nitrometri comuni non misurano, d'ordinario, più di 50 cc.; quelli in uso per il titolo d'azoto degli esplodenti hanno, in generale, una capacità di 140 cc., portando nella parte superiore del tubo misuratore una grossa bolla che serve anche per poter meglio agitare il mercurio con la soluzione solforica.

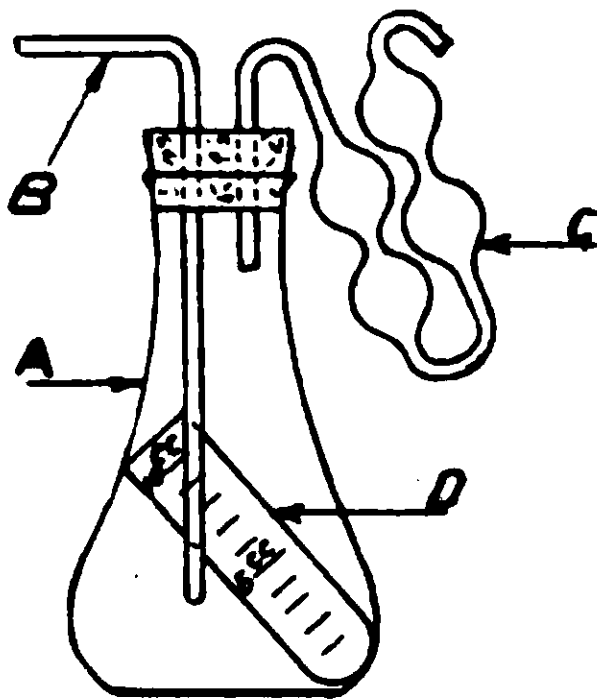
A) Descrizione ed uso del nitrogravimetro.

Per comodità e per differenziarlo dal nitrometro a volume, indico l'apparecchio col nome di *nitrogravimetro*.

Nel suo insieme ricorda una boccetta di lavaggio, come appare dall'unita figura (fig. 1):

A-è una bevuta di vetro sottile, a collo largo, di circa cc. 100, chiusa da un buon tappo di sughero a due fori;

B-è una sottile bacchetta di vetro piegata ad angolo retto e che arriva quasi sino in fondo della bevuta;

FIGURA 1.

C-è un'altra bacchetta di vetro dello stesso diametro a sviluppo e con bolle per funzionare ad un tempo da valvola ad acido solforico;

D-è un tubetto di vetro, di 8 a 10 cc., che trovasi nell'interno della bevuta, aperto ad una estremità, e lungo e largo in modo che possa rimanere convenientemente inclinato, come dal disegno.

Dei piccoli tratti di linea, praticati con una lima lungo la parete, indicano le capacità diverse del tubetto.

Per l'impiego s'introduce nella bevuta la sostanza in esame pesata a parte o direttamente in essa ed al riparo dell'umidità; poi dell'acido solforico come solvente, e poi ancora il tubetto D, contenente del mercurio metallico, in eccesso rispetto al peso d'acido solforico impiegato. Allora si chiude bene la bevuta, e girando il tappo, si ha cura di far rimanere il tubetto fissato (possibilmente anche un po' sospeso per favorire la successiva caduta del mercurio) dalla

bacchetta B–, che non deve pescare nella soluzione solforica. S'immerge C-, in un vetrino d'orologio od altro, che contenga acido solforico concentrato, ed aspirando da B–se se ne fa arrivare un po' nel fondo della piccola valvola [1].

Si asciuga la punta di C-e con un tubetto di gomma, terminante con una bacchettina di vetro, la si mette in comunicazione con un po' di H_2SO_4 conc., posto in un piccolo bicchiere, ad evitare che dei possibili arresti della corrente di CO_2, di cui si dirà fra breve, possano idratare l'acido solforico di C–. Ciò fatto mediante un altro tubetto di gomma si allaccia la bacchetta B- ad una serie di bocce di lavaggio (due o tre con H_2SO_4 conc. ed una con acqua un po' alcalina per $NaHCO_3$), collegate ad un apparecchio sistema Kipp o Mariotte a svolgimento di anidride carbonica, e si scaccia tutta l'aria del nitrogravimetro perchè l'ossido d'azoto, che deve prodursi nella reazione, non si ossidi ad ipoazotide.

Per avere lo spostamento completo dell'aria con CO_2 occorrono sensibilmente, come ho pottuto assicurarmi, 40 a 45 minuti primi, cioè meno ancora del tempo che impiegano le nitrocellulose, specialmente gelatinizzate, per disciogliersi in acido solforico [2].

Quando l'aria è stata del tutto sostituita, ed il campione in esame si è perfettamente disciolto, allora si distacca C– dal tubetto di gomma che lo fa comunicare col piccolo bicchiere ad H_2SO_4, e lo si chiude, mantenendo la corrente di CO_2, con un piccolo tappo di sughero: l'acido solforico di C– rimane più o meno sospeso nella branca di sinistra.

Si distacca B–, lo si chiude pure con un altro piccolo tappo, e si guarda se il livello dell'acido solforico iu C– resta per qualche tempo alla stessa altezza, per assicurarsi che non vi siano perdite nell'apparecchio. Si stabilisce la tara, che è intorno a gr. 125, dei quali gr. 70 circà sono dati dal mercurio; si apre C–, lo si collega,

[1] Bastano poche gocce, e conviene usare l'acido che si adopera come solvente del prodotto in esame.

[2] La corrente era regolata a due bolle per secondo. Per prodotti, come il nitro, che si sciolgono subito in H_2SO_4, conviene eseguire la prima pesata dopo circa 40 primi; e poi, a breve intervallo, farne qualche altra fino a costanza di peso. E' ovvio poi che a guadagnar tempo debba aversi la cura di far funzionare l'apparecchio a sviluppo di CO_2 qualche tempo prima dell'allattacco del nitrogravimento; per esempio durante le operazioni di pesata.

come è detto sopra, col piccolo bicchiere ad H_2SO_4; poi, inclinando con cura il nitrogravimetro, si fa cadere tutto il mercurio del tubetto, che viene cosi a trovarsi in contatto con la soluzione solforica del prodotto in esame.

Si agita dolcemente la bevuta con movimenti circolari; appena dopo pochi secondi il tutto si riscalda lievemente e si sviluppa, con regolarità, dell'ossido di azoto che gorgoglia nell'acido solforico della valvola C–, completando di asciugarsi, se pure ve n'ha il bisogno, dato che la reazione si riproduce in seno ad acido solforico che è, come vedremo tosto, molto concentrato. Si agita ancora, e con energia, fino a completa cessazinne di sviluppo gassoso (tre o quattro minuti primi), e innanzi che avvenga assorbimento da parte di C–, si attacca B– alla corrente di CO_2 per riavere l'ambiente di prima; poi si ritorna a pesare. La differenza con la tara iniziale dà l'ossido di azoto e per avere il percento di azoto serve il fattore delle seguente formula:

$$N\ \% = 0{,}46684\ \frac{C.100}{P}$$

in cui C- è l'ossido di azoto trovato e P- il peso della sostanza impiegata.

Esemplari di nitrogravimenti a tappo smerigliato [1], sono riprodotti nella fig. 2, nella quale, per comodità di alcuni operatori, indico la disposizione molto semplice, per poter eseguire, simultaneamente due o più determinazioni. Il funzionamento è regolato dal tubo a più vie T, che per mezzo di tubetti di gomma muniti di morsette metalliche, fa da distributore di corrente di CO_2.

Col sacrificio di un po' di tempo, può anche farsi a meno di detto tubo, disponendo di seguito un certo numero di nitrogravimetri, riuniti tra loro come bocce di lavaggio che vengono attraversate da una sola corrente di CO_2.

Data la posizione, accentrata al tappo a smeriglio, della bacchetta B– del nuovo nitrogavimetro, essa termina a gomito, ad evitare l'urto col tubetto D– C– è in comunicazione, come si è detto precedentemente, con un piccolo bicchiere contenente acido solforico, ciò che non appare dal disegno.

[1] Mi vennero costruiti dalla Casa Zambelli di questa città.

B) Esperienze con nitro.

Ho voluto eseguire le prime esperienze con nitrato di potassio, per assicurarmi anzitutto dell'attendibilità del metodo con un pro-

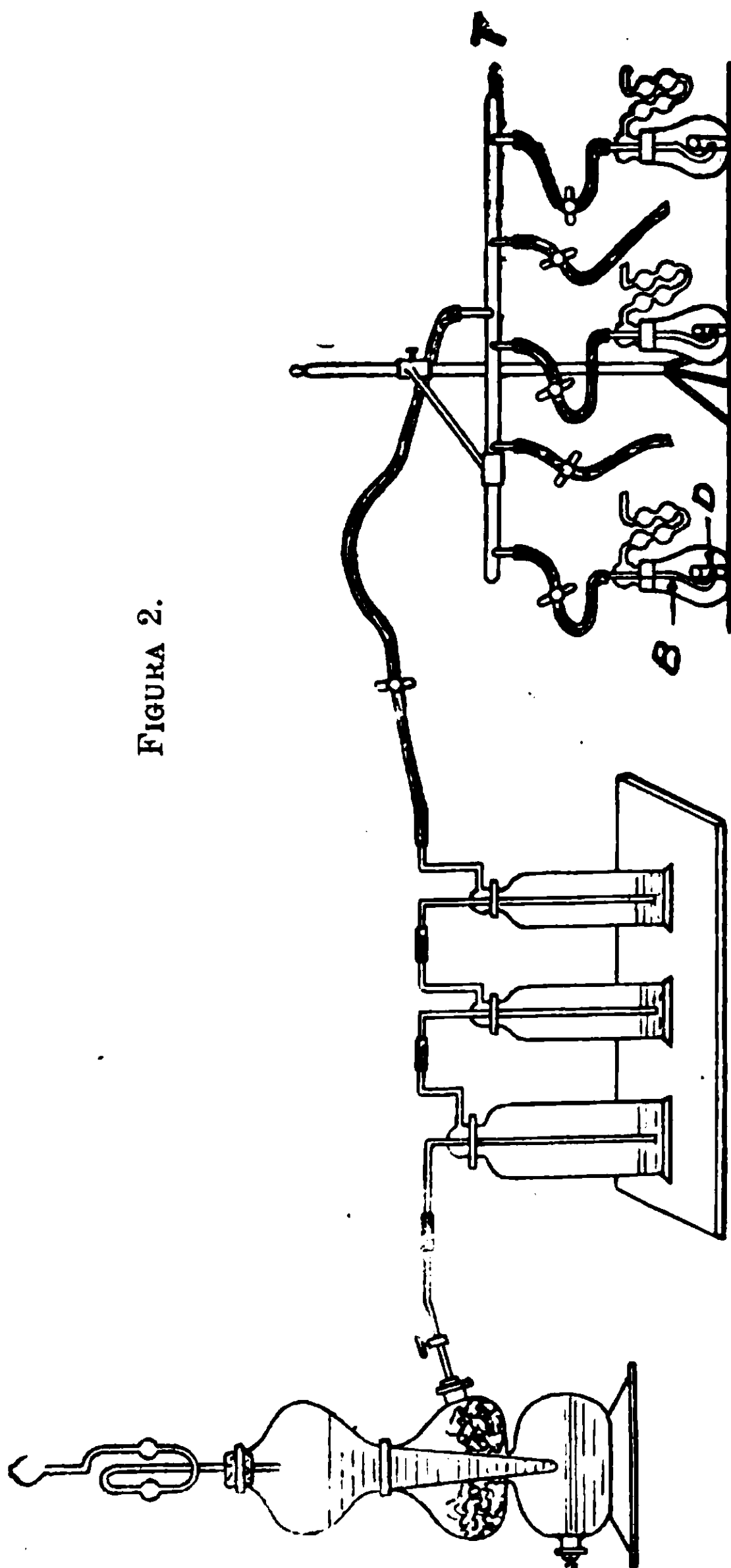
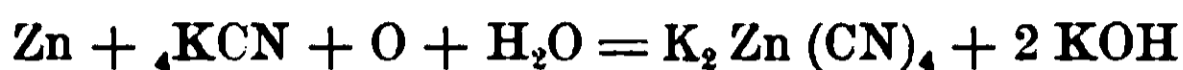



Figura 2.

dotto chimicamente ben definito e perfettamente puro. Lo ottenni tale per ripetute cristallizzazioni, e lo resi anidro per riscaldamento in stufa a 120°.

In queste, come nelle determinazioni con gli altri prodotti, mi sono servito di mercurio asciutto e purificato precedentemente con una soluzione di cianuro di potassio al 2 % [1], evitando l'uso comune di purificazione con acido nitrico o con una soluzione di nitrato mercuroso. Il cianuro di potassio scioglie, a poco a poco, tutti i metalli estranei, anche l'oro, e sembra che vi pigli parte l'ossigeno dell'aria secondo l'equazione:

$$Zn + {}_4KCN + O + H_2O = K_2 Zn (CN)_4 + 2 KOH$$

Ho fatto uso di acido solforico puro, molto concentrato: acido a 66° B, che correggeva con *oleum* [2] trovato in Laboratorio, al titolo di 20% circa di SO_3 libera. Ordinariamente impiegava per sei parti in peso di $H_2 SO_4$ a 66° B, una parte in peso di oleum ed eseguita la correzione stabiliva esattamente il grado dell'acido con NaOH $\frac{N}{2}$.

Conoscere la concentrazione dell'acido solforico interessa anzitutto perchè le nitrocellulose si disciolgono più facilmente nell'acido concentrato, e viene evitato con esso qualsiasi inizio di idrolisi, poi per poter calcolare la quantità di mercurio da impiegare, dovendo questo trovarsi in eccesso rispetto all'acido ed impedire la formazione di anidride solforosa.

Per i diversi prodotti sperimentati, ho trovato sufficiente per gr. 0,30 a gr. 0,45 di sostanza l'uso come solvente di 8 a 9 cc. di acico solforico a 99,50 % di H_2SO_4 e di cc. 5 di mercurio.

Riporto qui appresso alcuni dei risultati ottenuti col nitro:

[1] W. Bettel, Ch. N. 97, 158 (1908).

[2] Anche l'oleum deve essere il più possibilmente puro, ad evitare una preliminare riduzione dell'acido nitrico.

Numero d'ordine	NITRATO di POTASSIO impiegato	NO trovato	Trovato N %	Calcolato N %
	gr.	gr.	—	
1	0,4405	0,1296	13,73	13,85
2	0,2946	0,0864	13,68	
3	0,3916	0,1172	13,97	
4	0,3194	0,0942	13,76	
5	0,4140	0,1211	13,67	

C) Esperienze con nitrocellulose e nitroglicerina.

Feci uso di nitrocellulose ordinarie, a differente titolo di azoto, e di nitrocellulose ricavate da lotti diversi di balistite. Le prime sono state essiccate a 90° in stufa ad acqua e poi ho determinato contemporaneamente di ciascun campione il titolo d'azoto col nitrometro di Lunge e col mio nitrogravimetro. Le nitrocellulose da balistite le ho ottenute estraendo con etere etilico la nitroglicerina, mediante l'estrattore di Soxlet. Prima di eseguire la determinazione scacciava l'etere con una corrente d'aria e poi le asciugava pure in stufa a 90°.

La nitroglicerina era quella estratta dalla balistite che liberai dall'etere etilico, tenendola nel vuoto su cloruro di calcio fuso e paraffina ([1]).

Ecco alcuni dei risultati ottenuti:

([1]) Nello stabilire la composizione centesimale delle polveri infumi a base di nitroglicerina, non si determina quasi mai il suo titolo in azoto. Data anche la difficoltà di non andare incontro a delle perdite nell'operazione di evaporazione dell'etere che la estrae, la nitroglicerina non viene nemmeno pesata direttamente, ma la si ottiene per differenza di peso dal prodotto dal quale si è partiti.

Numero d'ordine	NATURA della SOSTANZA	Quantità impiegata	NO trovato	N % col nitro-gravimetre	N % col nitrometro	Differenza %
		gr.	gr.	—	—	—
1	Nitrocellulosa ordinaria. . . .	0,4480	0,1244	12,96	13,02	0,06
2	» »	0,3520	0,1012	13,42	13,35	0,07
3	» da balistite. . .	0,3622	0,0942	12 14	12,09	0,05
4	Nitroglicerina » » . . .	0,2916	0,1075	18,48	18,41 calc. per $C_3H_5O_9N_3$	0,07
5	» » » . . .	0,3916	0,1548	18,45	18,41 N % 18,50	0,04
6	Nitrocellulosa ordinaria. . . .	0,4132	0,1102	12,45	12,64	0,19
7	» »	0,2992	0,0843	13,10	13,07	0,03
8	» »	0,3875	0,1046	12,60	12,71	0,11
9	» »	0,4297	0,1194	12,99	12,86	0,13
10	» da balistite. . .	0,3990	0,1036	12,12	12,00	0,12
11	» ordinaria. . . .	0,3736	0,1041	13,01	13,05	0,04
12	» »	0,3594	0,1024	13,30	13,15	0,15
13	» da balistite. . .	0,4656	0,1201	12,04	11,95	0,09
14	» ordinaria. . . .	0,3910	0,1104	13,18	13,34	0,16
15	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

I sali basici dei metalli alcalino-terrosi.

Nota di E. BELLONI ed E. BACCI.

Lo studio metodico della preparazione del solfofenato sodico, e delle cause che diminuiscono la resa industriale di tale prodotto, ci ha permesso di stabilire con molta esattezza le condizioni nelle quali è opportuno collocarsi per ottenere un rendimento che si avvicini il più possibile al teorico. Ritorneremo con altra nota su questo argomento; per intanto vogliamo, con questa breve comunicazione, avvertire la interessante formazione, in una certa fase della lavorazione suaccennata, di un solfofenato basico di bario, il cui esame permette di dedurre interessanti conclusioni sulla struttura dei sali basici del bario, e dei metalli alcalino-terrosi in generale.

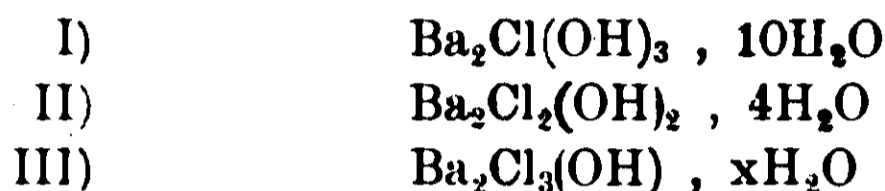
E' noto che, per la preparazione del solfofenato sodico, ora così largamente usato per scopi di guerra, dopo aver solfonato il fenolo a una determinata temperatura con acido solforico a 66° Bé, si riprende la massa con acqua, e si elimina dalla soluzione l'acido solforico in eccesso per trattamento con idrato di bario. Ora, se la successiva formazione del solfofenato sodico si fa per neutralizzazione dell'acido solfofenico con soda Solvay, allora l'aggiunta della barite vien fatta cautamente fintanto che non si avverte più precipitazione di solfato di bario, e in queste condizioni, rimanendo la soluzione acidissima per acido solfofenico, non può aver luogo alcun fenomeno secondario.

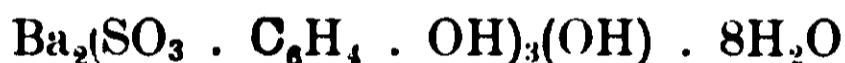
Se, invece, si segue il metodo di trasformare tanto l'acido solforico che l'acido solfofenico nei sali di bario corrispondenti, che si separano l'uno dall'altro per filtrazione, e il solfofenato sodico si ottiene allora per doppio scambio fra il sale baritico e il solfato sodico, impiegando anche solo un piccolo eccesso di barite caustica per la neutralizzazione a caldo della soluzione acida, si forma un solfofenato basico di bario poco solubile, che precipita assieme al solfato di bario.

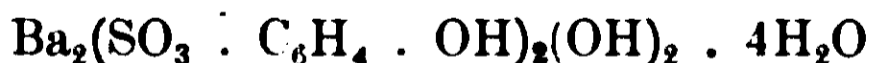
In queste condizioni si ha così una perdita di acido solfofenico, perdita che può diventare sensibile quando l'operatore cerchi di ottenere nella massa una reazione sensibilmente alcalina alla carta di

fenolftaleina, perchè in questo caso l'aggiunta di barite viene prolungata molto al di là del limite necessario.

La formazione del solfofenato basico di bario è totalmente ignota nella letteratura, nè era facile prevederla, dato il pochissimo che si sa sull'esistenza di sali basici di bario. Le nostre conoscenze su questo gruppo di prodotti sono limitate ai lavori di Beckmann (1), André (2) e Tassilly (3) sui cloruri basici di bario, secondo i quali si deve ammettere l'esistenza di tre ossicloruri di bario di diversa basicità, la cui composizione può essere rappresentata così:

I) $Ba_2Cl(OH)_3 , 10H_2O$
II) $Ba_2Cl_2(OH)_2 , 4H_2O$
III) $Ba_2Cl_3(OH) , xH_2O$

Il solfofenato di bario che si forma nelle condizioni di lavoro sopraindicate, può essere ottenuto allo stato di assoluta purezza per neutralizzazione a caldo di una soluzione molto diluita di acido solfofenico con barite caustica, fino a reazione nettamente alcalina, ed è allora in cristalli prismatici, brillanti, pochissimo solubili nell'acqua, colla composizione molecolare:

$$Ba_2(SO_3 . C_6H_4 . OH)_3(OH) . 8H_2O$$

perfettamente corrispondente a quella del cloruro basico (III), al quale lo avvicina anche il metodo seguito nella preparazione. Se, invece, si fa bollire per qualche tempo una soluzione di solfofenato di bario con un eccesso di barite caustica, si ottiene un secondo solfofenato basico di bario, pochissimo solubile nell'acqua. alla quale impartisce reazione fortemente alcalina, e che ha la composizione:

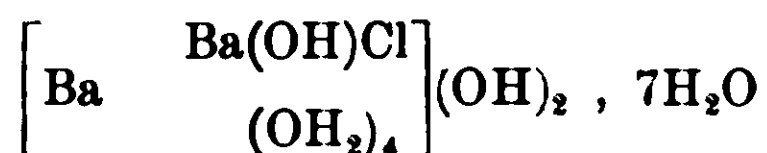
$$Ba_2(SO_3 . C_6H_4 . OH)_2(OH)_2 . 4H_2O$$

analoga a quella del cloruro basico (II), che si ottiene in modo perfettamente simile dal cloruro neutro.

Lo studio dei due solfofenati basici di bario ottenuti era quindi assai interessante, perche avrebbe permesso di delucidare anche la questione della costituzione dei cloruri basici, i quali noi, per considerazioni puramente teoriche e per ragioni di analogia, suppo-

(1) Berl. Ber.. 1881, pag. 2151.
(2) Ann. Ch. [6] III, pag. 126. Comp. Ren. 98, pag. 572: 93. pag. 58.
(3) Comp. Ren., 122, pag. 812; Ch. Cen. 96, I. pag. 1124, 99, 1, pag. 1180.

nevamo costituiti da un nucleo complesso, nel quale un atomo centrale di bario fosse coordinativamente saturato da una molecola di ossicloruro o di cloruro di bario, e da quattro molecole di acqua, mentre le sue due valenze principali fossero legate con due ossidrili, oppure con un ossidrile e con un radicale acido.

Questo complesso molecolare, che, ad esempio, per il cloruro basico (I) avrebbe la formola:

$$\left[Ba \quad \begin{matrix} Ba(OH)Cl \\ (OH_2)_4 \end{matrix}\right](OH)_2 \ , \ 7H_2O$$

dovrebbe naturalmente essere labilissimo in soluzione acquosa, data la particolare instabilità dei sali complessi del bario, ed infatti non si riesce a dimostrarne l'esistenza in soluzione, pur prevedendo che la formula suesposta deve rappresentare l'esatta costituzione del prodotto. Ma una precisa ricerca del comportamento dei solfofenati basici in soluzione idroalcoolica e coll'acido carbonico, permette di dimostrare per essi l'esattezza della nostra ipotesi, e di estendere per analogia ai cloruri la formula di struttura suindicata.

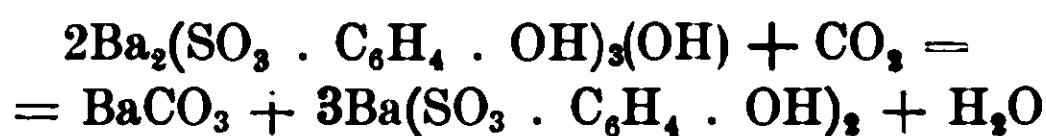
Si dimostra anzitutto in modo semplice, che al solfofenato di bario bibasico spetta la formula doppia da noi attribuita:

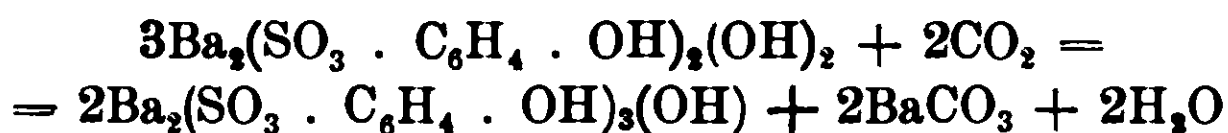
$$Ba_2(SO_3 \ . \ C_6II_4 \ . \ OH)_2(OH)_2$$

anzichè quella semplice:

$$Ba(SO_3 \ . \ C_6H_4 \ . \ OH) \ (OH)$$

ricorrendo all'azione di una corrente di acido carbonico sopra una soluzione diluita del sale. Infatti. mentre il solfofenato monobasico di bario dà luogo, in queste condizioni, alla precipitazione di un quarto del bario contenuto sotto forma di carbonato, trasformandosi in solfofenato neutro:

$$2Ba_2(SO_3 \ . \ C_6H_4 \ . \ OH)_3(OH) + CO_2 =$$
$$= BaCO_3 + 3Ba(SO_3 \ . \ C_6H_4 \ . \ OH)_2 + H_2O$$

il solfofenato bibasico, operando con certe cautele, si trasforma in solfofenato monobasico secondo l'equazione:

$$3Ba_2(SO_3 \ . \ C_6H_4 \ . \ OH)_2(OH)_2 + 2CO_2 =$$
$$= 2Ba_2(SO_3 \ . \ C_6H_4 \ . \ OH)_3(OH) + 2BaCO_3 + 2H_2O$$

dando poi il solfofenato neutro in una fase ulteriore.

Questa reazione si spiega bene e semplicemente soltanto colla formula doppia da noi adottata, e non colla formula semplice, che non permette di prevedere nè di giustificare la formazione intermedia del sale monobasico.

Quanto poi al comportamento dei due solfofenati in soluzione idroalcoolica, va notato quanto segue:

I) — Il solfofenato monobasico di bario dibattuto lungamente con alcool non impartisce a questo nè la reazione dell'acido solfofenico nè quella deil'idrossile. L'aggiunta di poca acqua permette di riconoscere facilmente l'una e l'altra, che sono poi nettissime in soluzione più diluita.

II) — Il solfofenato bibasico non impartisce alcuna reazione all'alcool col quale venga dibattuto. L'aggiunta di poca acqua provoca una netta reazione alcalina, ma il percloruro ferrico non dà la reazione dei solfofenati, visibilissima invece in soluzione acquosa diluita.

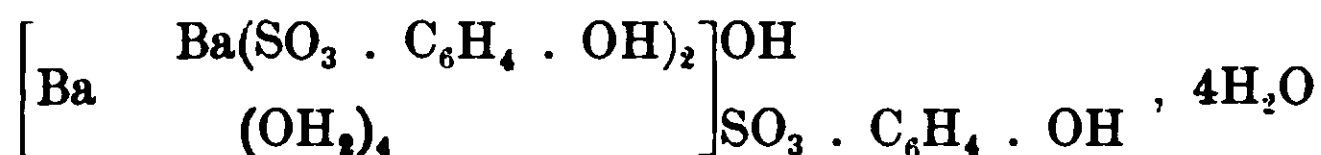
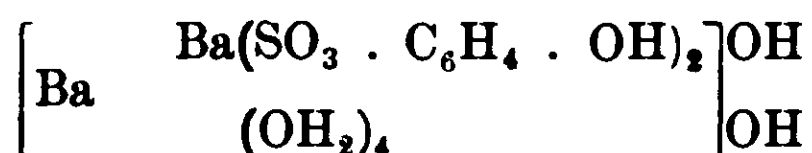
Nel primo caso dunque il radicale solfofenico e l'ossidrile sono jonizzabili nelle medesime condizioni, mentre nel secondo caso questo si jonizza con maggior facilità di quello, che non è jonizzabile se non in soluzione acquosa diluita.

Per quanto riguarda la funzione delle molecole d'acqua nei composti che stiamo considerando, si dimostra facilmente che parte di esse non sono soltanto molecole di acqua di cristallizzazione, ma che entrano direttamente nella composizione del nucleo. Difatti, tanto il solfofenato monobasico che il sale bibasico di bario, e il solfofenato bibasico di calcio di cui parliamo più avanti, seccati lungamente su acido solforico, contengono ancora 4 molecole d'acqua, che perdono in parte a 130° e totalmente solo a 170°.

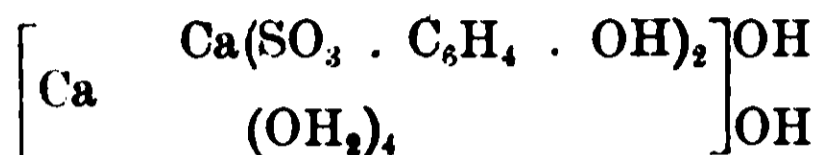
Tutto quanto abbiamo esposto, e l'analogia con altri composti inorganici, permettono dunque di attribuire al solfofenato monobasico di bario la formula:

$$\left[Ba \begin{matrix} Ba(SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, OH)_2 \\ (OH_2)_4 \end{matrix}\right] \begin{matrix} OH \\ SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, OH \end{matrix} , \; 4H_2O$$

e al bibasico la formula:

$$\left[Ba \begin{matrix} Ba(SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, OH)_2 \\ (OH_2)_4 \end{matrix}\right] \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

in perfetta coincidenza entrambe coi fatti osservati.

Abbiamo voluto ricercare se il calcio, che dà sali basici inorganici analoghi a quelli del bario, avesse il medesimo comportamento di fronte all'acido solfofenico. Ci è stato facile preparare il solfofenato di calcio bibasico perfettamente identico a quello di bario nella composizione e nel comportamento, e per il quale, per le medesime considerazioni suesposte, si determina la formula di struttura:

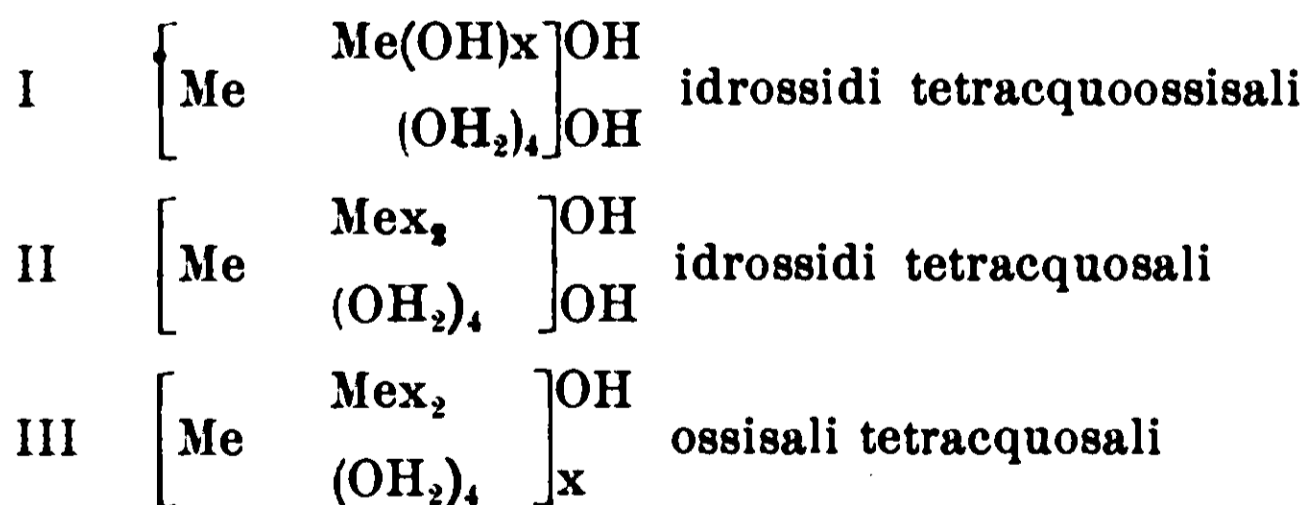
$$\left[\mathrm{Ca}\begin{array}{c}\mathrm{Ca(SO_3\,.\,C_6H_4\,.\,OH)_2}\\ \mathrm{(OH_2)_4}\end{array}\right]\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{array}$$

Il tentativo di preparare i sali basici di bario e di calcio dell'acido para-toluolsolfonico ebbe invece esito negativo.

***

Il nesso genetico e di composizione fra i nostri solfofenati basici di calcio e di bario e i cloruri basici di tali metalli, ci autorizza ad ammettere anche per questi ultimi la struttura molecolare che abbiamo dimostrata vera per i primi composti, cosicchè possiamo considerare gli uni e gli altri sali come appartenenti a una medesima serie di sali complessi, della quale i tipi fondamentali saranno i seguenti:

$$\text{I}\quad \left[\mathrm{Me}\begin{array}{c}\mathrm{Me(OH)x}\\ \mathrm{(OH_2)_4}\end{array}\right]\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{array}\quad \text{idrossidi tetracquoossisali}$$

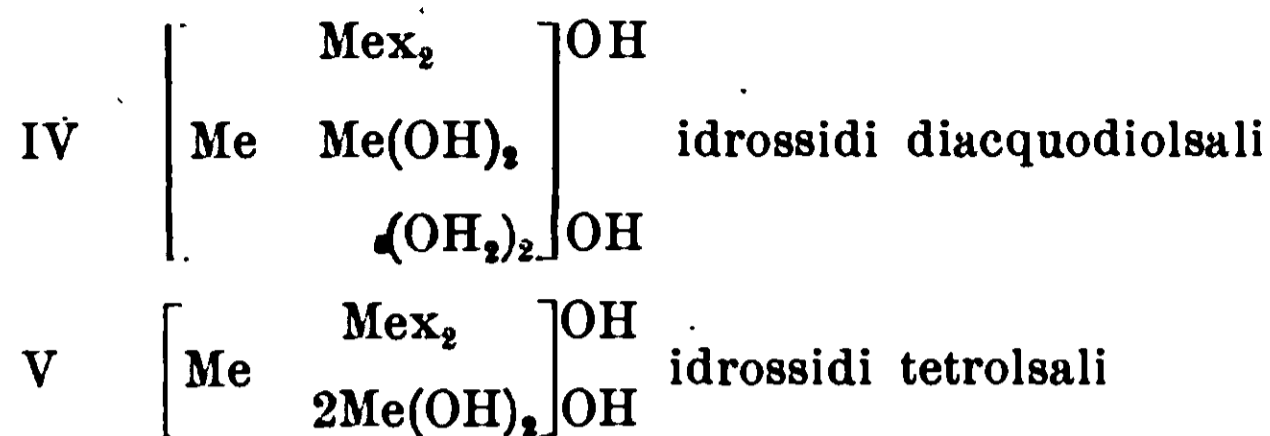
$$\text{II}\quad \left[\mathrm{Me}\begin{array}{c}\mathrm{Mex_2}\\ \mathrm{(OH_2)_4}\end{array}\right]\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{OH}\end{array}\quad \text{idrossidi tetracquosali}$$

$$\text{III}\quad \left[\mathrm{Me}\begin{array}{c}\mathrm{Mex_2}\\ \mathrm{(OH_2)_4}\end{array}\right]\begin{array}{l}\mathrm{OH}\\ \mathrm{x}\end{array}\quad \text{ossisali tetracquosali}$$

dove Me è un metallo alcalino terroso, e x un radicale acido monovalente, organico od inorganico.

La teoria di Werner permette inoltre di prevedere la possibilità della sostituzione di due o di tutte e quattro le molecole d'acqua legate coordinativamente all'atomo metallico centrale con una, rispettivamente con due, molecole di idrossido metallico, dando luogo alla

formazione di sali più basici, strutturalmente simili agli *exolsali*, e che risponderanno ad uno dei due schemi seguenti:

$$\text{IV} \quad \left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{Mex}_2 \\ \text{Me(OH)}_2 \\ (\text{OH}_2)_2 \end{array}\right] \begin{array}{l} \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{idrossidi diacquodiolsali}$$

$$\text{V} \quad \left[\text{Me} \begin{array}{c} \text{Mex}_2 \\ 2\text{Me(OH)}_2 \end{array}\right] \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \quad \text{idrossidi tetrolsali}$$

al tipo IV appartiene, assieme ad altri sali già noti, il salicilato basico di bario che descriviamo più avanti.

L'ipotesi nostra porta molta luce sui sali basici dei metalli alcalino-terrosi, legando in modo semplice ed evidente in un unico gruppo strutturale prodotti che apparivano privi di ogni nesso fra di loro, e pei quali la formula di valenza non permette assolutamente di spiegare la struttura e il comportamento chimico. Tali sali basici si ordinano invece nel modo migliore secondo i cinque tipi fondamentali della serie sopra riportata.

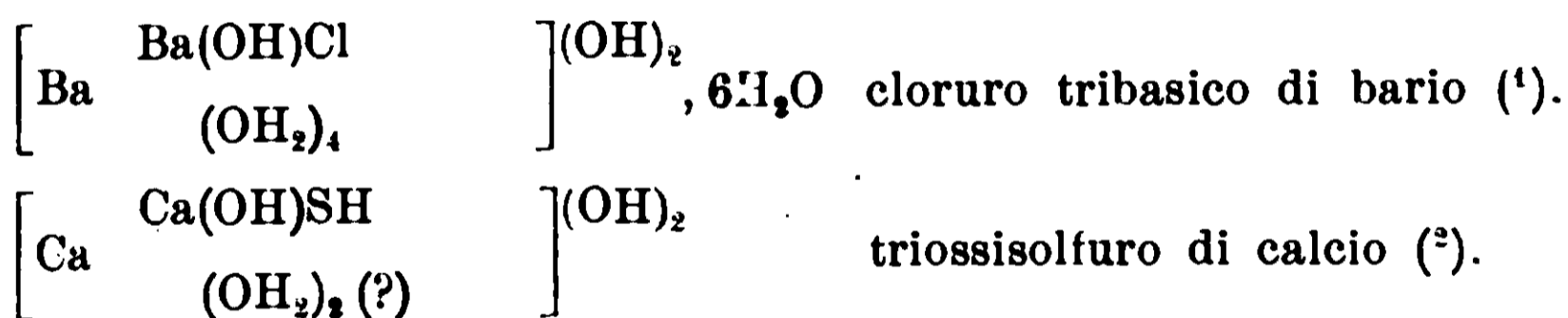
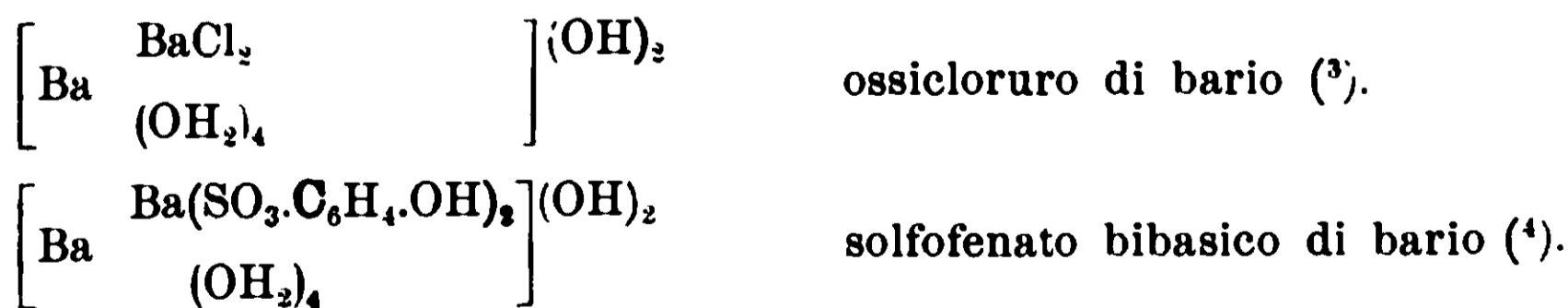
I. — *Idrossidi tetracquoossisali.*

$$\left[\text{Ba} \begin{array}{c} \text{Ba(OH)Cl} \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}\right] (\text{OH})_2 , 6\text{H}_2\text{O} \quad \text{cloruro tribasico di bario (1).}$$

$$\left[\text{Ca} \begin{array}{c} \text{Ca(OH)SH} \\ (\text{OH}_2)_2 \ (?) \end{array}\right] (\text{OH})_2 \quad \text{triossisolfuro di calcio (2).}$$

II. — *Idrossidi tetracquosali.*

$$\left[\text{Ba} \begin{array}{c} \text{BaCl}_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}\right] (\text{OH})_2 \quad \text{ossicloruro di bario (3).}$$

$$\left[\text{Ba} \begin{array}{c} \text{Ba(SO}_3.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH})_2 \\ (\text{OH}_2)_4 \end{array}\right] (\text{OH})_2 \quad \text{solfofenato bibasico di bario (4).}$$

(1) Beckmann, loc. cit., André, loc. cit.
(2) Folkard, Chemical News, 49, pag. 258.
(3) Andrè, loc. cit., Tassilly, loc. cit.
(4) Descritto in questa nota.

$$\left[Ca\begin{array}{l}Ca(SO_3.C_6H_4.OH)_2\\(OH_2)_4\end{array}\right](OH)_2$$ solfofenato bibasico di calcio (1).

$$\left[Ca\begin{array}{l}CaCl\\(OH_2)_4\end{array}\right](OH)_2,2^1/_2H_2O$$ ossicloruro di calcio (2).

$$\left[Ca\begin{array}{l}Ca(IO_4)_2\\(OH_2)_4\end{array}\right](OH)_2.4H_2O$$ periodato basico di calcio (3).

$$\left[Ca\begin{array}{l}Ca(SH_2)\\(OH_2)\,?\end{array}\right](OH)_2$$ idrossisoltidrato di calcio (4).

$$\left[Sr\begin{array}{l}SrS_4\\(OH_2)_4\end{array}\right](OH)_2.8H_2O$$ ossisolfuro di stronzio (5).

III. — *Ossisali tetracquosali.*

$$\left[Ba\begin{array}{l}BaCl_2\\(OH_2)_4\end{array}\right]\begin{array}{l}OH\\Cl\end{array}$$ cloruro monobasico di bario (6).

$$\left[Ba\begin{array}{l}Ba(SO_3.C_6H_4.OH)_2\\(OH_2)_4\end{array}\right]\begin{array}{l}OH\\SO_3.C_6H_4.OH\end{array}, 4H_2O$$ solfofenato monobasico di bario (7).

$$\begin{array}{l}\left[Ca\begin{array}{l}CaSO_3\\(OH_2)\,?\end{array}\right]OH\\ \qquad\qquad\qquad\qquad\rangle SO_3\\ \left[Ca\begin{array}{l}CaSO_3\\(OH_2)\,?\end{array}\right]OH\end{array}$$ solfito basico di calcio (8).

IV. — *Idrossidi diacquodiolsali.*

$$\left[Ba\begin{array}{l}Ba(CO_2.C_6H_4.OH)_2\\Ba(OH)_2\\(OH_2)_2\end{array}\right](OH)_2\,.\,4H_2O$$ salicilato basico di bario (9).

(1) Descritto in questa nota.
(2) Rose, Schweig. Jour. f. Gh. u. Ph. 93, pag. 612.
(3) Rammelsberg. P. 134, pag. 405.
(4) Divers e Tetsukichi Shmidzu (S. C. I, 45, pag. 270).
(5) Geuther, Lieb. Ann., 224, pag. 178.
(6) Beckmann, loc. cit.
(7) Descritto in questa nota.
(8) Schott (D. 202, pag. 52) Birnbaum e Wittich (B. 1880, pag. 651).
(9) Descritto in questa nota.

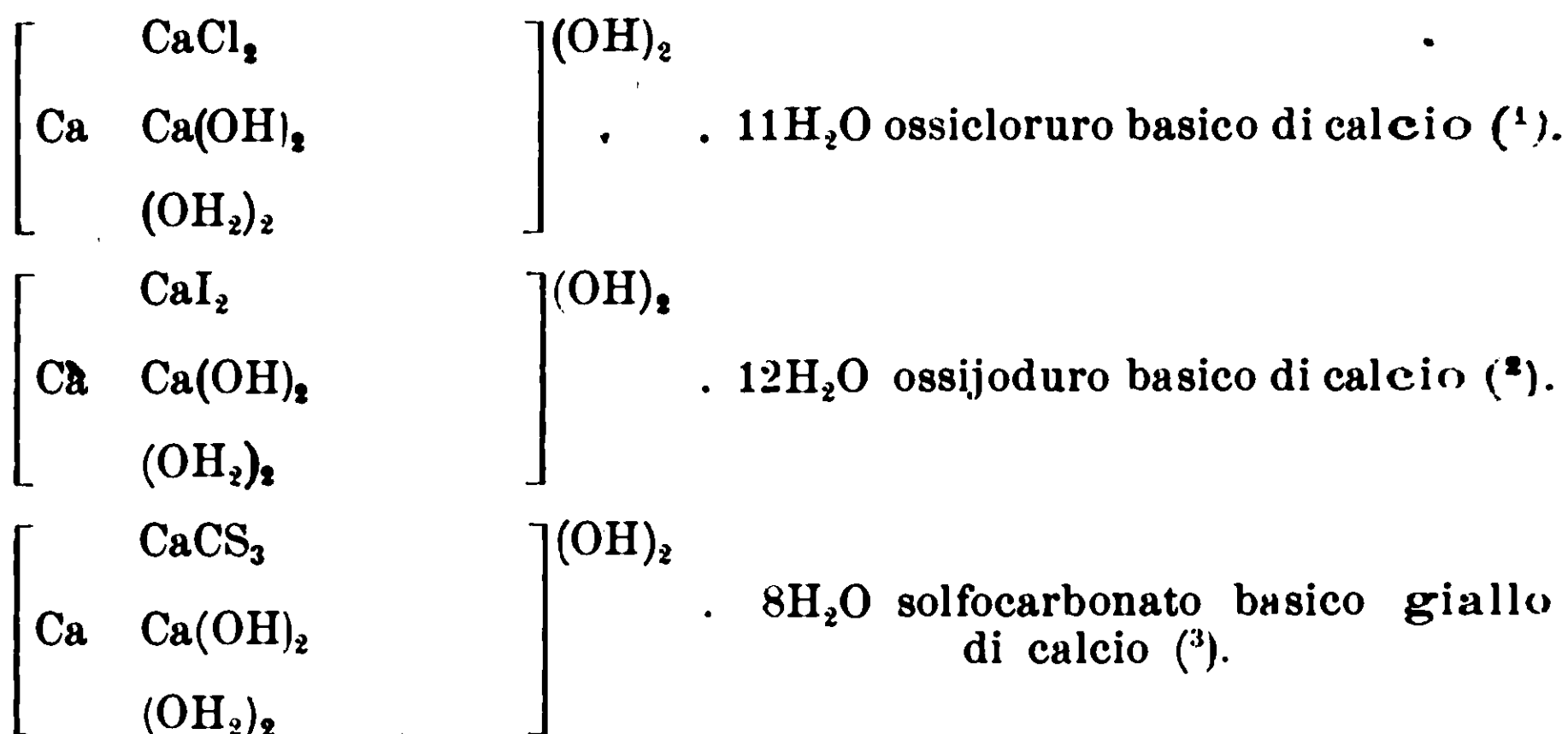
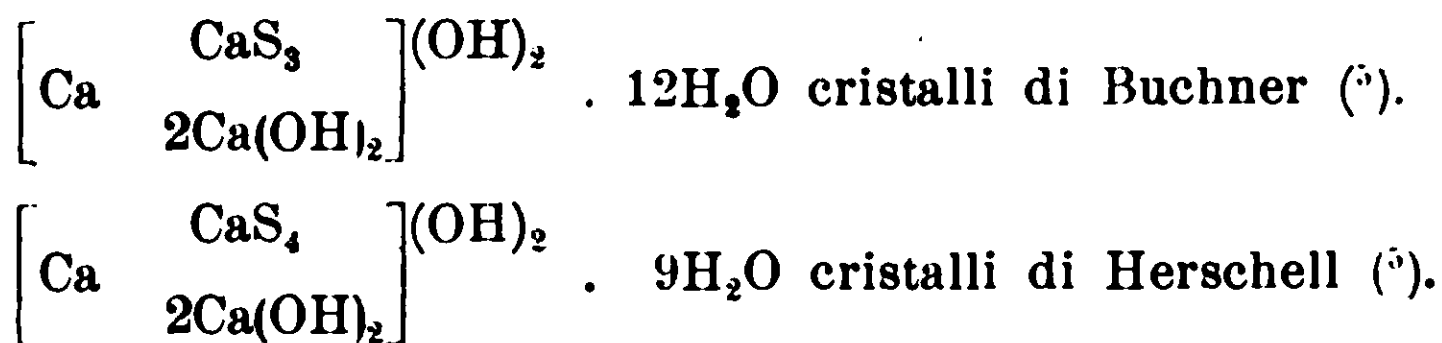
$$\left[Ca \begin{matrix} CaCl_2 \\ Ca(OH)_2 \\ (OH_2)_2 \end{matrix}\right](OH)_2 \;.\; 11H_2O$$ ossicloruro basico di calcio ([1]).

$$\left[Ca \begin{matrix} CaI_2 \\ Ca(OH)_2 \\ (OH_2)_2 \end{matrix}\right](OH)_2 \;.\; 12H_2O$$ ossijoduro basico di calcio ([2]).

$$\left[Ca \begin{matrix} CaCS_3 \\ Ca(OH)_2 \\ (OH_2)_2 \end{matrix}\right](OH)_2 \;.\; 8H_2O$$ solfocarbonato basico giallo di calcio ([3]).

V. — *Idrossidi tetrolsali.*

$$\left[Ca \begin{matrix} CaS_3 \\ 2Ca(OH)_2 \end{matrix}\right](OH)_2 \;.\; 12H_2O$$ cristalli di Buchner ([5]).

$$\left[Ca \begin{matrix} CaS_4 \\ 2Ca(OH)_2 \end{matrix}\right](OH)_2 \;.\; 9H_2O$$ cristalli di Herschell ([5]).

In modo semplice ed evidente viene così, colla teoria della coordinazione, chiarita la strutturn e il legame reciproco dei sali basici dei metalli alcalino-terrosi.

PARTE SPERIMENTALE.

SOLFOFENATO MONOBASICO DI BARIO
(ossisolfofenato tetracquo-bariosolfofenil-baritico).

Si ottiene per neutralizzazione a caldo, con barite caustica, di una soluzione di acido solfofenico fino a reazione alcalina alla carta di fenolftaleina, in soluzione molto diluita. Per raffreddamento si separa il sale in cristalli prismatici brillanti, poco solubili nell'acqua, alla quale impartiscono reazione nettamente alcalina.

(1) Grimshaw (Ch. N. 30, pag. 280).
(2) Tassilly (Bl. [3] 9, pag. 629)
(3) Divers e Tetsukichi Shmidzu. loc. cit.
(4) Geuther (A. 224, pag. 178).
(5) Herschell (Ed. phil. J. 1, pag. 8).

Analisi.

I. — Gr. 1 danno gr. 0,4902 di $BaSO_4$.

II. — Gr. 0,7874 danno gr. 0,3876 di $BaSO_4$.

III. — Gr. 3,4052 seccati a 170° perdono gr. — 4978 di acqua.

IV. — 1 gr., titolato in presenza di metilorange, richiede cc 10,2 di HCl $^n/_{10}$ per la neutralizzazione.

	Trovato			Calcolato per $Ba_2(SO_3C_6H_4OH)_3OH \cdot (OH_2)8$
	I	II	media	
Ba	28.84	28,95	28,90 %	28,62 %
H_2O	—	—	14,62 »	15,09 »
OH	—	—	1,73 »	1,78 »

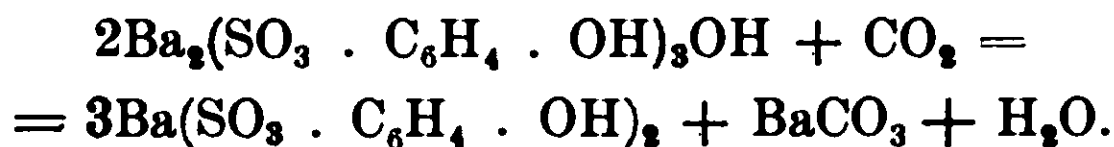
Le 8 molecole d'acqua contenute si comportano diversamente coll'essiccazione e col riscaldamento: le prime 4 si eliminano per prolungata essiccazione su acido solforico: delle altre, 3 si allontanano con qualche difficoltà per riscaldamento a 130°, mentre l'ultima si scaccia soltanto quando si riscaldi il sale lungamente a 170°.

I. — Gr. 2,381 perdono su H_2SO_4 gr. 0,1716 di acqua.

II. — Gr. 3,4052 seccato a 130° perdono gr. —. 4196 di acqua.

	Perdita d'acqua		
su H_2SO_4	7,21 %	Calcolato per $4H_2O$	7,55 %
a 130°	12,32 »	» » $7H_2O$	13,21 »

La soluzione acquosa diluita del sale, trattata lungamente con corrente di acido carbonico, dà un precipitato di $BaCO_3$, e, concentrata sufficientemente, abbandona il solfofenato neutro di bario in cristalli serici:

$$2Ba_2(SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_3OH + CO_2 =$$
$$= 3Ba(SO_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2 + BaCO_3 + H_2O.$$

Se il solfofenato di bario si dibatte con alcool, questo, filtrato, non dà reazione alcalina, nè quella dell'acido solfofenico quando si tratti con una goccia di soluzione di cloruro ferrico. L'una e l'altra reazione sono invece evidentissime quando, dopo aver dibattuto il sale con alcool, si aggiunga a questo pochissima acqua.

In soluzione acquosa il soltofenato monobasico di bario è scisso completamente in solfofenato neutro e barite caustica.

SOLFOFENATO BIBASICO DI BARIO
(idrossido tetracquo-bariosolfofenil-baritico).

20 gr. di solfofenato di bario neutro sciolti in 200 cc. d'acqua si addizionano con 15 gr. di barite caustica e la soluzione si fa bollire per qualche tempo. Si ottiene il sale bibasico sotto forma di polvere bianca, pochissimo solubile nell'acqua, alla quale impartisce reazione fortemente alcalina. I dati analitici ottenuti sul sale secco all'aria, sono riferiti al sale seccato su acido solforico ed esente di carbonato baritico, contenuto nel nostro prodotto nella proporzione dell'I,60 %.

I. — Gr. 1.0108 di sale secco all'aria, perde su H_2SO_4 gr. —, 1864, e dà gr. —, 507 di $BaSO_4$.

II. — Gr. 1,266 perdono a 170° gr. 0,352 di acqua.

III. — Gr. 0,984 si sciolgono in 100 cc. d'acqua. 10 cc. della soluzione sono neutralizzati, in presenza di metilorange, da cc. 2,4 di HCl $^n/_{10}$.

IV. — Gr. 0,492 danno gr. 0,256 di $BaSO_4$.

	Trovato	Calcolato per $Ba_2(SO_3 . C_6H_4 . OH)_2(OH)_2(OH_2)_4$
Ba	37,88 %	37,74 %
H_2O	9,50 »	9,91 »
OH	5,04 »	4,68 »

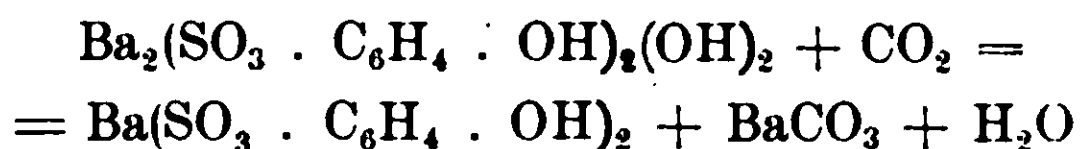
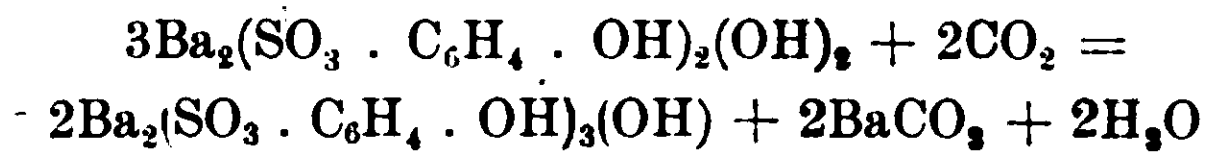
Se si dibatte il prodotto con alcool, questo non dà la reazione dell'acido solfofenico nè quella dell'idrossile. L'aggiunta di poca acqua all'alcool provoca in questo una netta reazione alcalina, ma la soluzione idroalcoolica non dà la reazione caratteristica dei solfofenati, che è invece visibilissima in soluzione acquosa.

Interessante è il comportamento della soluzione di solfofenato bibasico di bario per ebullizione prolungata. Per azione dell'acido carbonico, si forma un deposito abbondante di carbonato di bario; se, giunta l'evaporazione quasi al termine, si riprende con acqua, e si addiziona alcool alla soluzione acquosa, si ottiene un precipitato

di solfofenato monobasico di bario, e la soluzione idroalcoolica contiene disciolto del solfofenato neutro. Sono dunque avvenute le seguenti reazioni:

$$Ba_2(SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, OH)_2(OH)_2 + CO_2 =$$
$$= Ba(SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, OH)_2 + BaCO_3 + H_2O$$

e

$$3Ba_2(SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, OH)_2(OH)_2 + 2CO_2 =$$
$$= 2Ba_2(SO_3 \,.\, C_6H_4 \,.\, OH)_3(OH) + 2BaCO_3 + 2H_2O$$

di cui la seconda è una fase intermedia della prima: sappiamo già infatti che, in presenza di eccesso di CO_2, anche il solfofenato monobasico si trasforma in sale neutro.

Abbiamo già discussa nella parte generale le deduzioni che si possono trarre da queste due reazioni.

SOLFOFENATO BIBASICO DI CALCIO
(idrossido tetracquo-calciosolfofenil-calcico).

Si ottiene per ebullizione di una soluzione di acido solfofenico con un eccesso di ossido di calcio. La soluzione, nettamente alcalina, è evaporata fino ad inizio di cristallizzazione, e lasciata raffreddare. Il solfofenato basico di calcio si separa in cristalli che si filtrano alla pompa, e si seccano all'aria su carta bibula: la loro soluzione acquosa ha reazione intensamente alcalina.

Analisi.

I. — Gr. 1,0260 danno gr. 0,555 di $CaSO_4$.

II. — Gr. 1 — danno gr. 0,5364 di $CaSO_4$.

III. — Gr. 1 — sciolto in acqua è neutralizzato da cc. 3,85 di HCl normale.

IV. — Gr. 1,4532 seccato lungamente su H_2SO_4 non perde di peso. A 120° perde gr. —, 205 di H_2O, che non aumenta per riscaldamento a 170°.

	Trovato			Calcolato per
	I	II	media	$Ca_2(SO_3C_6H_4OH)_2(OH)_2(OH_2)_4$
		—		—
Ca	15,90	15,77	15,83	15,05 %
OH	—	—	6,54	6,39 »
H_2O	—	—	14.24	13,50 »

SALICILATO BASICO DI BARIO

(idrossido diacquo-diol-bariosalicil-baritico).

Si ottiene versando una soluzione di 6 gr. di sodio salicilato e 1 gr. di soda caustica in 50 cc. d'acqua, in una soluzione bollente di 6 gr. di cloruro di bario in 50 d'acqua. Si continua l'ebullizione, si filtra il composto insolubile che si lava e si secca.

Analisi.

I. — Gr. 1 sciolto in acqua è neutralizzato da cc. 44,9 di HCl decinormale,

II. — Gr, 1 dà gr. 0,8120 di $BaSO_4$.

III. — Gr. 2,008 seccati lungamente a 170° danno una perdita di gr. 0,244 di H_2O.

	Trovato	Calcolato per $Ba_3(CO_2 . C_6H_4 . OH)_2(OH)_4(OH_2)_2$, $4H_2O$
Ba	47,79 %	47,74 %
HO	7,63 »	7,89 »
OH_2	12,15 »	12,50 »

Il prodotto è poco solubile nell'acqua con nettissima reazione alcalina.

Milano. — Laboratorio della Società Nazionale Prodotti Chimici e Farmaceutici.

Derivati cupri-mercuri ammoniacali.

Nota di F. ANDERLINI.

In una nota, già da tempo pubblicata [1], riferii sui risultati ottenuti dallo studio dei prodotti di riduzione degli ioduri di rame e mercurio ammoniacali; nella presente mi propongo di riferire sopra alcuni derivati cupri-mercurici alogenati.

Il numero di tali prodotti è già abbastanza rilevante, perchè i tre alogeni: cloro, bromo e iodio possono trovarsi appajati nello stesso corpo (probabilmente anche tutti e tre) e formare dei cristalli ben definiti e omogenei per quanto spesso minuti e quasi sempre tabulari. Tutti quelli da me finora ottenuti sono decomponibili dall'acqua mentre non lo sono dall'alcole fino ad un certo grado di diluizione; sono invece insolubili e non sensibilmente alterabili nel concentrato, come sono del pari insolubili nei solventi ordinari. Non potendo venire ricristallizzati, non rimane che liberarli prima dall'acqua madre mediante aspirazione con la pompa e successivamente lavare con alcole più e meno diluito.

Carattere comune di questi corpi è quello di subire l'ammoniolisi (quelli contenenti iodio anche alla temperatura ordinaria) quando si fanno sciogliere nei sali ammoniacali, in soluzione convenientemente concentrate, con alterazioni più o meno profonde a seconda del prolungarsi dell'ebullizione. Il fatto più comune che si presenta è quello della separazione del rame sotto forma di sali basici di varia solubilità in dipendenza della concentrazione del sale ammoniacale, della presenza o assenza di ammoniaca libera e della concentrazione totale del liquido. Con forti diluizioni la separazione del rame può essere quasi completa in certi casi. Tutti poi vengono attaccati dall'ammoniaca in forte eccesso con separazione del mercurio sotto forma di derivato ammoniacale; ciò può rendere la loro preparazione non facile, poichè si formano in presenza di ammoniaca libera che non può essere dosata dovendosi operare a caldo.

[1] Atti dell'Ist. veneto - Tomo LXXI, Parte II, p. 345 e Gazz. chim. it., anno XLII, Parte I.

Per quanto riguarda i metodi di analisi accennerò brevemente a qualche spediente al quale ho ricorso, sorvolando sulle determinazioni eseguite coi metodi soliti.

Nella determinazione del rame ho proceduto come è stato descritto nella mia sopracitata memoria, cioè eliminazione preliminare mediante il riscaldamento di ciò che vi è contenuto di volatile in modo da ottenere come residuo il rame, il quale rimane in parte ancora unito all'alogeno, e la completa, successiva ossidazione del metallo. Ora, se questa è agevole quando resta sotto forma di ioduro rameoso mediante l'acido nitrico, lo è molto meno con gli altri alogeni; trovai molta utilità nel sostituire come ossidante l'acido iodico all'acido nitrico. L'acido iodico è ben noto come un'energico ossidante, nei casi in questione poi, oltre ad ossidare completamente il rame, favorisce l'eliminazione delle ultime tracce di mercurio. Va tenuto però presente che questo metallo deve essere previamente eliminato più che sia possibile per evitare le proiezioni dell' ossido di rame, che possono avvenire anche scaldando gradualmente, per quanto in minore misura che coll'acido nitrico. L'acido iodico usai in soluzione, affinchè potesse penetrare in tutta la massa da ossidare, nuovamente portando a secco e ripetendo il trattamento fino a peso costante. Il riscaldamento per effettuare la svaporazione fu sempre fatto per riverbero, nel modo già descritto nella mia sopra citata nota, facendo, cioè, battere la fiamma sotto un coperchio di terra refrattaria, o di porcellana, sospeso sopra il crogiuolo e non procedendo all'arroventamento del residuo prima che non fosse ben secco.

L'ammoniaca fu determinata per mezzo del magnesio in polvere e della soda onde avere come residuo della distillazione un liquido da utilizzare per la determinazione degli alogeni.

Il mercurio trovai utile determinarlo sotto forma di bromuro mercuroso anzichè di calomelano. Siccome non si può usufruire del residuo insolubile che rimane dopo la distillaziene dell'ammoniaca, perchè il mercurio viene trascinato in notevole quantità dal vapore d'acqua, tale determinazione fu eseguita sopra una porzione a parte di sostanza.

Questa veniva digerita a debole calore in un recipiente a lungo collo con magnesio in polvere e acqua, il residuo raccolto su di un filtro, lavato e sciolto nell'acido nitrico.

Per evitare perdite conviene introdurre in un matraccio il filtro col suo contenuto e, dopo ottenuta la soluzione di questo, filtrare, portare all'ebullizione il filtrato e aggiungere acido formico fin che non si svolgono più vapori rossi. Si addiziona allora un po' di acido bromidrico e bromuro di potassio, si diluisce convenientemente la soluzione già versata in un bicchiere, e quando diventa fredda si mescola infine con dell'acido fosforoso. La deposizione del bromuro mercuroso è completa nel termine di 10-12 ore [1].

La determinazione del bromo, nei prodotti più avanti descritti, tu eseguifa sul liquido rimasto come residuo nella distillazione dell'ammoniaca, questa a sua volta fu determinata volumetricamente.

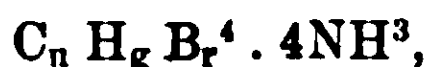
Dei vari prodotti da me ottenuti descriverò ora quelli il cui studio è stato portato a termine, riservandomi di riferire su altri in seguito.

Bromuri cupri-mercorici ammoniacali.

Si ottengono due prodotti diversi operando in modo analogo alla preparazione dei due corpi iodurati corrispondenti alle formule:

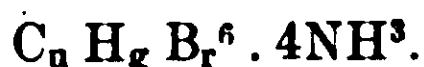
$$Cu\,Hg\,I^4 . 4NH^3 \text{ e } Cu\,H^2g\,I^6 . 4NH^3$$

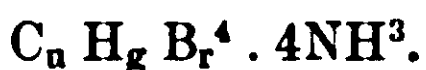
dell'Jörgensen [2]. Anche per i prodotti bromurati si ha la formazione del monomercurico o del bimercurico a seconda che prevale il bromuro di rame o quello di mercurio, per modo che anche qui nel primo caso si ottiene il corpo corrispondente alla formola:

$$Cu\,Hg\,Br^4 . 4NH^3,$$

[1] Seguendo questo metodo trovai numeri sensibilmente più approssimati in confronto della trasformazione del mercurio in calomelano. In alcune esperienze eseguite sia sul cloruro, sia sull'ioduro mercurici separati, come sui loro miscugli, e infine iu presenza di rame, trovai sempre numeri superiori trasformando il mercurio in bromuro invece di cloruro mercuroso. Le differenze in meno per il cloruro non furono mai inferiori a 0,40-0,45 % (come è ammesso anche nei trattati d'analisi) mentre non oltrepassarono il 0,14 in meno per il bromuro. L'acido formico, oltre che favorire la eliminazione dell'acido nitrico, data la sua natura, esercita azione riducente sui sali di mercurio, mentre non sembra avere una tale azione in modo sensibile su quelli di rame, il quale rimane in soluzione lasciando il precipitato del tutto esente della sua presenza.

[2] Journ. f. p. Chem. (n. F.) Boll. II, 347 (1870).

nel secondo caso quello corrispondente alla formola:

$$Cu\,Hg\,Br^6 . 4NH^3.$$

I. — *Bromuro cupri-monomercurico tetraammonico:*

$$Cu\,Hg\,Br^4 . 4NH^3.$$

Si forma mescolando una soluzione di bromuro rameico ammoniacale [1], in certo eccesso, con una di bromuro di mercurio sciolto in bromuro di potassico o d'ammonio operando con liquidi bollenti. Se l'ammoniaca libera che si trova presente non è in eccesso, per il raffreddamento si depositano dei cristalli intensamente colorati in azzurro cupo, più o meno bene sviluppati a seconda della maggiore o minore concentrazione della soluzione. In presenza di un'eccesso di ammoniaca libera si depositano insieme anche dei cristallini bianchi di un bromuro di mercurio ammoniacale. In tale caso ripetendo la cristallizzazione, nella stessa acqua madre, scacciando l'eccesso di ammoniaca si ottengono dei cristalli unici; avvertendo però di mantenere la soluzione sufficientemente ammoniacale onde evitare la separazione di sali basici di rame. Essendo insolubile e alterabile assai dall'acqua, non può essere ricristallizzato, perciò fa d'uopo limitarsi ad una lavatura, effettuandola prima col diluire una porzione dell'acqua madre con alcole fin che incomincia a intorbidarsi, col liquido filtrato operare una prima lavatura e successivamente con alcole a circa 90 %. Il disseccamento va fatto alla temperatura ordinaria collocando i cristalli sotto una campana accanto a calce e potassa fusa.

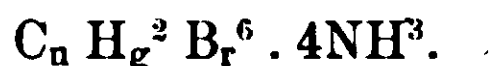
L'analisi dei prodotti di più preparazioni condussero ai risultati seguenti:

Calcolato per		Trovato		
$Cu\,Hg\,Br^4 . 4NH^3$		I	II	III
Cu	9.75	9,70	9,73	—
Hg	30,70	30,84	—	—
Br	49,11	48,92	49,08	48.91
NH^3	10,43	10,44	10,25	10,23

Cristalli intensamente azzurri con tono, presi in massa, lievemente violaceo ma di tinta pura, a facce brillanti, poco alterabili dalla luce e assai meno alterabili per esposizione all'aria libera del corrispondente ioduro.

[1] Lo stesso risultato si ottiene impiegando il solfato o l'acetato di rame.

II. — *Bromuro cupri-bimercurico tetra-ammonico:*

$$Cu\,Hg^2\,Br^6 . 4NH^3.$$

Il corpo precedentemente descritto può sciogliersi a caldo in una soluzione di bromuro d'ammonio, però, a differenza del corrispondente ioduro [1] lascia depositare del sale basico di rame, allorquando si scaccia l'ammoniaca, e, se questa si reintegra, ritorna a depositarsi bromuro monomercurico primitivo. La reazione procede diversamente se alla detta soluzione si aggiunge del bromuro di mercurio, a sua volta sciolto nel bromuro d'ammonio o di potassio, in presenza di ammoniaca libera non in eccesso; per il raffreddamento si depositano dei cristalli più o meno bene sviluppati, che possono presentarsi lamellari o in aghi prismatici, a seconda della concentrazione, della rapidità del raffreddamento e della proporzione del bromuro d'ammonio presente. Un'eccesso di ammoniaca, anche in questo caso, determina la separazione di cristallini bianchi costituiti di un bromuro mercurico ammoniacale, mentre non pregiudica un'eccesso anche notevole di bromuro mercurico. Un certo eccesso di questo ingrediente si rende enzi necessario per evitare la formazione del corpo azzurro monomercurico. In tali condizioni le acque madri rimangono quasi scolorate dopo la deposizione totale dei cristalli celesti.

La lavatura e il disseccamento vanno effettuati come per il precedente corpo azzurro.

Le analisi, qui pure eseguite sui prodotti di varie preparazioai, indicate con numeri romani, diedero i risultati seguenti:

Calcolato per		Trovato		
$Cu\,Hg^2\,Br^6 . 4NH^3$		I	II	III
Cu	6,28	—	6,23	6,26
Hg	39,54	39,06 e 39,42 [2]	—	—
Br	47.45	47,10	47,31	—
NH_3	6,72	6,56	6,65	—

[1] Nella mia già citata nota sui prodotti di riduzione degli ioduri cupro-mercurici è stato riferito su alcune esperienze intorno alla trasformazione dei due ioduri e al passaggio dall'uno all'altro in presenza di sali ammoniacali.

[2] il primo numero si riferisce alla determinazione sotto forma di cloruro, il secondo sotto quello di bromuro mercuroso.

L'aspetto dei cristalli di questo corpo può variare, come sopra è fatto cenno. colle condizioni di concentrazione o della velocità di raffreddamento delle soluzioni. Può perciò presentarsi sotto forma di scagliette brillanti, di bel colore celeste-azzurro quando si fa raffreddare rapidamente la soluzione, oppure di aghi prismatici, di colore un po' più cupo, quando si separa da una soluzione alquanto ricca di bromuro d'ammonio e con lento raffreddamento. È anche questo poco alterabile per espozione all'aria e alla luce diffusa, rapidamente decomponibile dall'acqua, non dall'alcole sufficientemente concentrato.

Padova. — Istituto di chimica generale della R. Università.

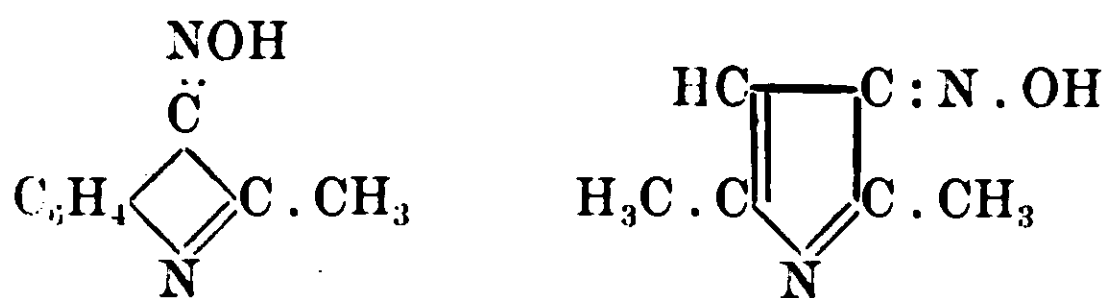
Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

Azione dei nitriti alcoolici sul pirrolo.

Nota di GUIDO CUSMANO.

In seguito a ricerche del prof. Angeli [1] e scolari, già da alcuni anni è stato dimostrato che gli indoli e i pirroli, per azione dei nitriti alcoolici, in presenza di etilato sodico, forniscono i sali di isonitrosocomposti, come p: es: i seguenti:

$$C_6H_4 < C(:NOH) > C . CH_3 \text{ (con N) } \qquad HC — C:N.OH ;\ H_3C . C — C . CH_3 \text{ (con N)}$$

Alcuni di tali isonitrosocomposti, allo stato libero, sono stabili, così quelli derivati dagli indoli e dai fenilpirroli; altri si alterano facilmente, così quelli derivati dal pirrolo e dai pirroli alchilati. Per il caso del pirrolo fu osservato che l'alterazione dà origine a una sostanza di un bel colore nero. Poichè in questo istituto, da qualche tempo, si vanno studiando [2] i composti colorati, che in varie reazioni si formano dal pirrolo, a causa delle sorprendenti analogie da alcuni presentate con le *melanine*, così il prof. Angeli ed io [3] abbiamo sottoposto ad un esame preliminare anche quella sostanza nera, si è determinato ch'essa conserva circa la composizione centesimale di un nitroso pirrolo e l'abbiamo denominata *nero di nitrosopirrolo*.

Per aprire la via allo studio di quest'ultimo era utile stabilire sin da principio se esso derivi da un α–o da un β–nitrosopirrolo. Riguardo a ciò ho potuto raccogliere alcuni fatti, studiando un prodotto che si forma insieme con il *nero*, facendo agire sul pirrolo, sciolto in alcool e in presenza d'etilato sodico la quantità equimolecolare di nitrito d'etile. Il nuovo prodotto corrisponde alla formola

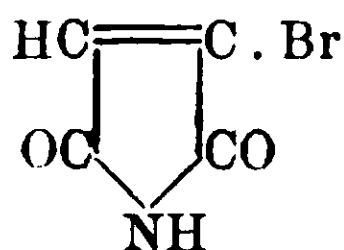
[1] Memorie Lincei, (1911), pag. 437.

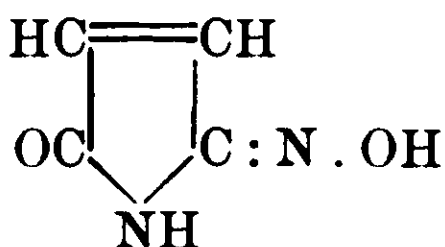
[2] Angeli A., Sopra il nero di pirrolo, Nota I. Gazzetta (1916) XLVI, *b*, 279 e R. A. L. (1915) voi. XXIV, 2°, p. 3; Angeli A. e Alessandri L., Sopra il nero di pirrolo, Nota II. Gazzetta (1916) XLVI, *b*, 283 e R. A. L. (1916) XXV, 1°, pag. 761.

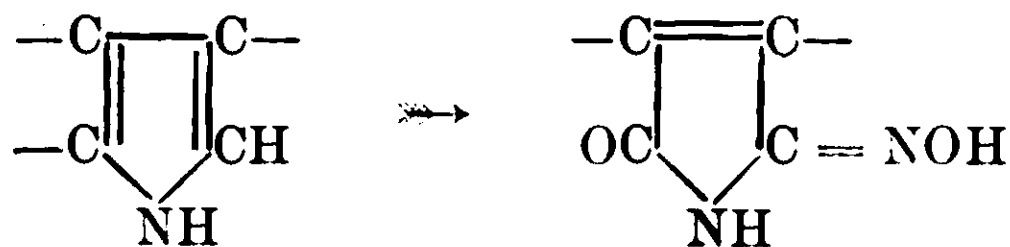
[3] R. A. L. (1917), vol. XXVI, sem. 1°, pag. 273.

grezza $C_6H_8N_2O_2$ e si saponifica facilmente in alcool etilico e in un composto $C_4H_4N_2O_2$.

Questo da' sali decomponibili con l'acido carbonico; riscaldato con acidi minerali diluiti elimina tosto idrossilammina e ammoniaca; è instabile al permanganato; ossidato con acqua di bromo fornisce imide monobromomaleica

```
HC═══C.Br
 |    |
OC    CO
  \  /
   NH
```

e acido fumarico. Tali risultati si spiegano attribuendo al composto $C_4H_4N_2O_2$ la struttura di monossima dell'imide maleica:

```
HC═══CH
 |    |
OC    C:N.OH
  \  /
   NH
```

Com'è noto, le ricerche sull'emopirrolo (1) hanno stabilito, che alcuni omologhi del pirrolo, vengono ossidati dall'acido nitroso appunto nelle monossime di omologhi dell'imide maleica, p: es:

```
—C═══C—             —C═══C—
 ||   ||              |    |
—C    CH     →      OC    C = NOH
  \  /                \  /
   NH                  NH
```

È da notare che ciò è stato ottenuto in soluzione acida e con eccesso di acido nitroso, quindi in condizioni ben differenti da quelle sopra ricordate, in cui il pirrolo si trasforma, con buon rendimento, nel derivato maleinico. Ora, poichè per mezzo dei nitriti alchilici. in presenza d'etilato di sodio, gli omologhi del pirrolo forniscono isonitrosoderivati, è presumibile che il pirrolo stesso, in un primo momento, assuma un gruppo nitrosilico, dando l'α-nitrosopirrolo e che questo, poi, si trasformi nell'ossima dell'imide maleica. Se l'α-nitrosopirrolo origini anche il *nero,* o se questo derivi dal β nitrosopirrolo, ancora non risulta nettamente da questa prima ricerca. Con

(1) Piloty, Liebig's Ann., (1909), *366,* 254; Willstaetter e Asahina, Berichte d. Deuts. Chem. Ges., *44,* 3707.

essa ho stabilito che l'acido nitroso attacca preferibilmente la posizione α dell'anello pirrolico, o, in altre parole, che il residuo nitrosilico si comporta, per tale riguardo, come il formilico, l'acetilico, l'acido carbonico, i composti organo-magnesiaci, i sali di diazonio, ecc. Posso aggiungere, tuttavia, d'aver notato che quanto maggiore è il rendimento in ossima dell'imide maleica, tanto minore è quello del nero, e ciò potrebbe anche significare che i due composti traggano la loro origine dal medesimo nitrosopirrolo.

Azione del nitrito d'etile sul pirrolo, in presenza d'etilato di sodio.

A una soluzione in cc. 150 di alcool a 98 % di gr. 3,43 (1 at.) di sodio e cc. 10 (1 mol.) di pirrolo, raffreddata verso 5°, si aggiungono in varie porzioni cc. 12,4 (1 mol.) di nitrito d'etile. La soluzione, che colorasi subito in rosso-arancio, lasciata in riposo a una temperatura di circa 10°, dopo alcune ore comincia a deporre una sostanza cristallina, la quantità della quale continua ad aumentare durante circa quattro giorni. Trascorso questo tempo si aggiunge etere e si raccoglie e spreme alla pompa il precipitato che si presenta in aghi giallo-arancio. La soluzione, che filtra, concentrata distillando il solvente a bagno-maria, fornisce ancora di quel precipitato; essa contiene anche un poco di pirrolo.

Il prodotto solido è un miscuglio dei sali sodici di vari composti, principalmente dell'etere etilico dell'ossima dell'imide maleica e di un nitroso-pirrolo. Per separare questi composti si fa la soluzione acquosa del miscuglio, si agita con etere per asportare qualche traccia di pirrolo, indi si satura con anidride carbonica. La soluzione imbrunisce perchè il nitrosopirrolo, appena liberato dal sale, si trasforma nel *nero* corrispondente, che rimane allo stato colloidale. Senza attendere ch'esso si deponga, perchè nel frattempo si decomporrebbe l'etere dell'imide maleica, si procede senz'altro a ricavare questo, estraendo più volte la soluzione acquosa con etere solforico. Poi si lascia la soluzione stessa in riposo per qualche giorno e quando il *nero* (che è quello descritto nella nota citata) si è deposto, si raccoglie su filtro. Infine si acidificano con acido acetico le acque madri e allora precipita un'altra specie di *nero* che sarà a suo tempo studiata.

L'etere etilico dell'ossima dell'imide maleica isolato dagli altri prodotti della reazione, come sopra si è detto, si purifica mediante cristallizzazioni dall'etere etilico e trattamento con carbone animale. Così si ottiene in aghi incolori o leggermente bruni. Fonde non troppo nettamente verso 100° e si decompone, formando un liquido nero, qualche grado al di sopra.

Tenuto su acido solforico, nel vuoto, raggiunge il peso costante con grande lentezza. Eccone l'analisi:

I sost. gr. 0,1442; CO_2 gr. 0,2694: H_2O gr. 0,0760,

II sost. gr. 0,0615; N cc. 10,8 a 18° e 758 mm.

	Trovato %	Calc. p. $C_6H_8N_2O_3$
C	50,88	51,3
H	5,85	5,7
N	20,5	20,0

La sostanza si scioglie nell'acqua tiepida e ne ricristallizza in lunghissimi aghi; se però si lascia in soluzione, a freddo, per qualche giorno, essa si altera, saponificandosi. La saponificazione avviene celermente per azione degli acidi diluiti e freddi; avviene anche per azione dell'ammoniaca, ma con minore velocità. Difatti dalla soluzione ammoniacale dell'etere si può precipitarne il sale d'argento, composto in fiocchi giallastri, che con il riscaldamento si decompone esplosivamente.

Gr. 0.1610 di esso fornirono gr. 0,0707 d'Ag.

Trovato %	Calc. p. $C_6H_7N_2O_3$ Ag.
43,92	43,63

La facilità con cui il detto etere si saponifica spiega come i dati analitici riferiti non siano esattissimi: i campioni analizzati contenevano piccole quantità dell'ossima dell'imide maleica.

Ossima dell'imide maleica. — Si ottiene particolarmente bene, per saponificazione a freddo e con acidi minerali diluiti, del sopradetto suo etere etilico. Si purifica mediante ripetute cristallizzazioni dall'acqua in presenza di nero animale, e in tal modo, generalmente, si ottiene in lunghi cristalli aghiformi appena colorati in giallo. Si può avere anche in bellissimi cristalli d'un bianco splendente, per es: mediante cristallizzazione da acqua ossigenata, o per azione degli

acidi sul corrispondente etere ben purificato. Essa è poco solubile nell'etere, assai solubile nell'alcool freddo e nell'acqua bollente. Riscaldata rapidamente in un tubicino, dopo 195° principia ad alterarsi e a 205° fonde in un liquido nero sviluppando gas. Essiccata a 110° dà all'analisi:

I sost. g. 0,1318; CO_2 g. 0,2063; H_2O g. 0,0444.

II sost. g. 0,0487; N cc 10,4 a 14° e 756 mm.

III sost. gr. 0,0488; N cc 10,6 a 18° e 758 mm.

	Trovato %			Calc. per $C_4H_4N_2O_2$
	I	II	III	
C	42,78	—	—	42,81
H	3,79	—	—	3,60
N	—	24,98	25,0	25,0

L'ossima dell'imide maleica fornisce un *sale monosodico,* che si ottiene mescolando a caldo le soluzioni alcooliche di una mol. di essa e di un at. del metallo: il sale si depone dall'alcool bollente, in cui non è molto solubile, in bei cristalli di color giallo e lucenti. Questi riscaldati a 100° sfioriscono, perdendo assai di peso; a temperatura alta si decompongono esplosivamente.

Gr. 0,1315 di sost. seccata a 100° fornirono gr. 0,0507 di carbonato sodico.

	Trovato %	Calc. p. $C_4H_3N_2O_2$ Na
Na	16,87	17,16

Questo sale sodico, riscaldato in soluzione alcoolica con la quantità equimolecolare di ioduro d'etile, fornisce un *etere isomerico* con quello che si forma nella reazione fra pirrolo e nitrito etilico. La nuova sostanza cristallizza bene da un miscuglio di acqua e alcool in ciuffi di lunghi aghi leggermente colorati in giallo; fonde da 55° a 60° e non mostra di alterarsi sino circa a 150°; non si saponifica nelle stesse condizioni dell'altro etere; riscaldato lungamente con acido solforico diluito, fornisce acido fumarico. Una determinazione d'azoto dette questo risultato:

Sost. g. 0,0620: N cc. 11,2 a 18° e 756.

	Trovato %	Calc. p. $C_6H_8N_2O_2$
N	20,5	20,0

L'ossima dell'imide maleica, per riscaldamento con acidi minerali diluiti, elimina facilmente idrossilammina e ammoniaca, ciò che rivela l'esistenza dei gruppi isonitroso e imidico. Si scioglie negli idrati e nei carbonati alcalini con colorazione gialla; dalla soluzione in quest'ultimi si estrae con etere. Forma sali di rame d'aspetto simile a quello dei sali degli acidi idrossammici.

Non resiste alla prova di Baeyer; viene ossidata profondamente da una soluzione al 2 $^0|_0$ di permanganato; invece resiste alla soluzione al 30 $^0|_0$ di acqua ossigenata. Risultati utili per stabilire la sua costituzione si sono ottenuti dall'ossidazione con acqua di bromo, eseguita come qui è riassunto.

Gr. 1,5 del composto si sciolgono in cc. 200 di acqua, e alla soluzione si aggiungono, agitando e a goccia a goccia, cc. 1,8 di bromo (5 at. circa). La soluzione si scolora rapidamente a temperatura ordinaria. Dopo una mezza giornata si concentra su bagno-maria la soluzione fortemente acida, sino a che comincia a formarsi un precipitato bianco. Allora si fa raffreddare e si filtra. Il precipitato si scioglie in un poco d'acqua e si estrae con etere la soluzione: in questa rimane del bromuro ammonico; nell'etere passa una sostanza bianca di reazione acida, la quale purificata, per cristallizzazione da acqua, si riconosce come acido fumarico perchè non resiste alla prova di Baeyer. sublima e riscaldata in un tubicino chiuso fonde oltre 280° anche se mescolata con acido fumarico.

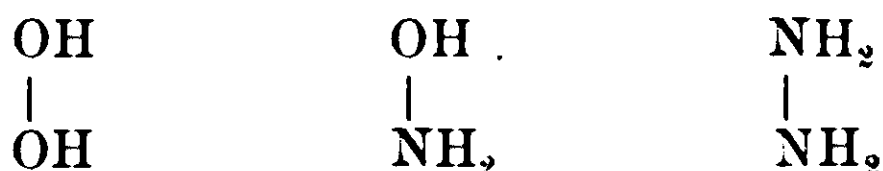
La soluzione primitiva, separato il precipitato sopradetto, si estrae con etere il quale asporta dell'acido ossalico e una sostanza, che cristallizzata più volte dall'acqua, fonde verso 150°. Contiene bromo: riscaldata con alcali libera ammoniaca; sublima in aghetti incolori. Tali caratteri la fanno riconoscere per l'imide monobromomaleica: difatti, il confronto con un campione di tale sostanza, preparato dall'imide succinica e bromo, riesce positivo.

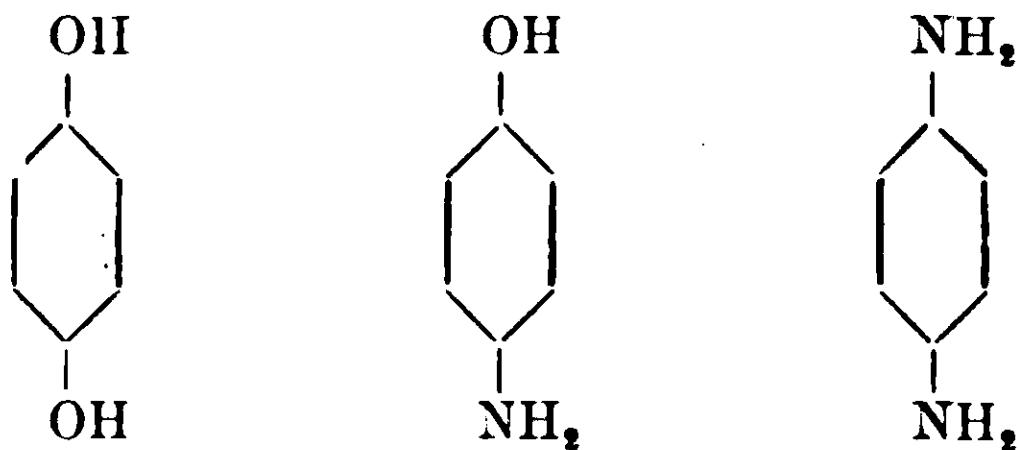
Firenze. — Laboratorio di Chimica organica del R. Istituto di Studi Superiori.

Analogie fra derivati dell'ossigeno e dell'azoto.

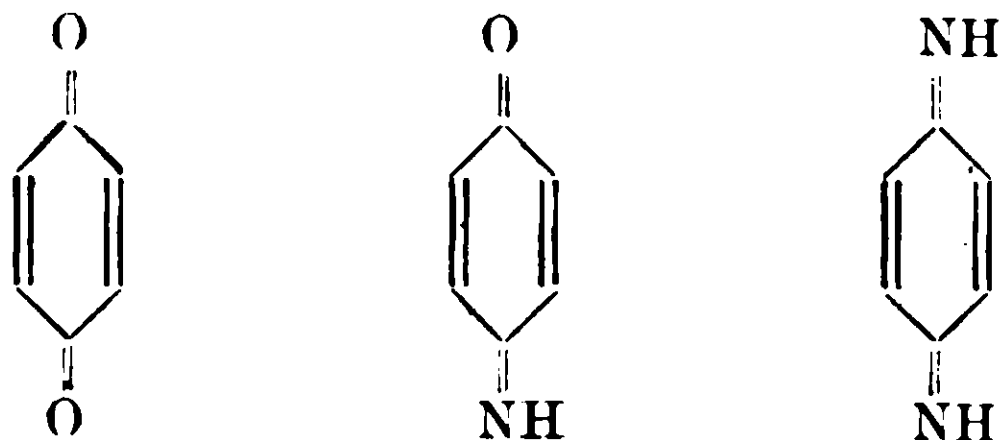
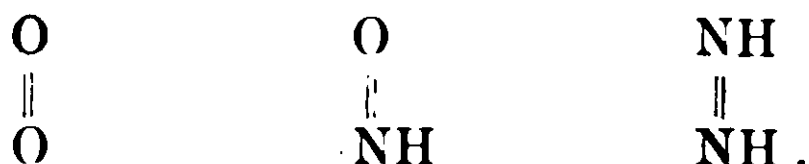
Nota di A. ANGELI.

Le considerazioni che formano argomento della presente Nota rappresentano un seguito di quelle che qualche anno addietro ho comunicate in una Nota che porta lo stesso titolo [1], e che si riferiscono alle sorprendenti analogie di comportamento che presentano l'acqua ossigenata, idrossilamina, idrazina:

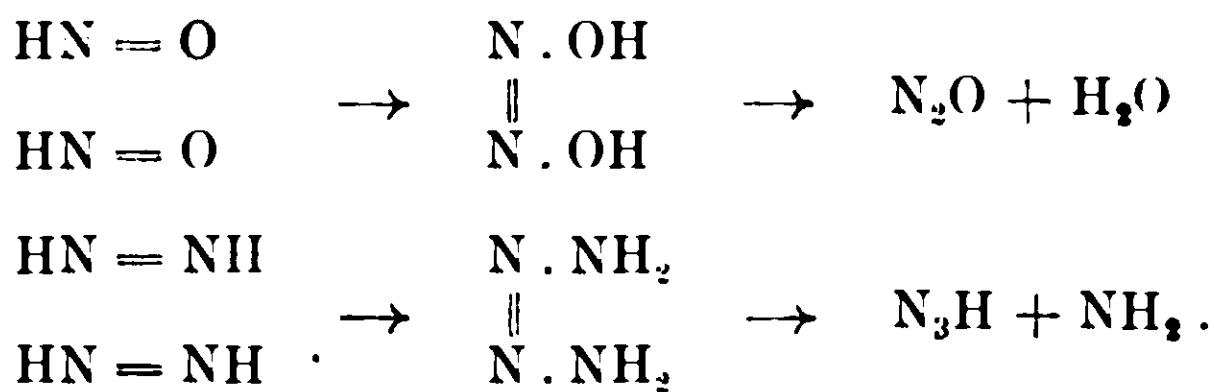
$$\begin{array}{ccc} OH & OH & NH_2 \\ | & | & | \\ OH & NH_2 & NH_2 \end{array}$$

ed i loro derivati.

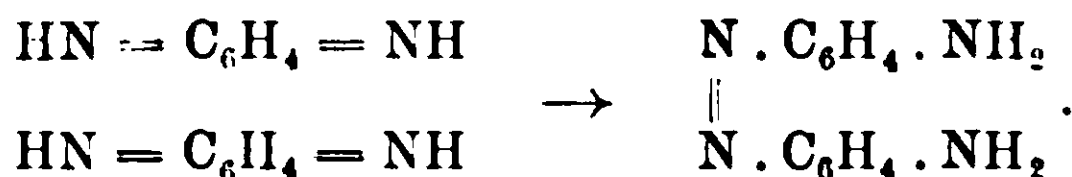
In questi casi i gruppi (OH) ed (NH_2), come ognuno vede, sono uniti fra di loro direttamente; ma un' attento esame dei fatti finora conosciuti dimostra che queste analogie sussistono ancora quando tali residui sono separati gli uni dagli altri, e precisamente quando si trovano in posizione para ovvero orto di un anello aromatico. Considerando per esempio i termini [2]:

si nota che queste sostanze, ossidate nelle opportune condizioni, forniscono i prodotti:

[1] Rend. Lincei, *19* (1910), 2° sem., 94. Conf. anche O. Diels e M. Paquin, Berliner Berichte, *46* (1913), 2002).

[2] Queste sostanze agiscono da rivelatori fotografici; come rivelatori si comportano anche acqua ossigenata, idrossilammina ed idrazina, ma non trovano impiego a questo scopo perchè il processo di riduzione è accompagnato da sviluppo di gas che deforma lo strato sensibile e quindi l'immagine.

vale a dire i chinoni, le chinonimmine e le chinondiimmidi, che corrispondono a quelli che forniscono i termini più semplici:

Questi due ultimi sono instabilissimi ed hanno una grande tendenza a polimerizzarsi e successivamente a scindersi in vario modo; infatti si ha:

$$\begin{matrix} HN=O \\ HN=O \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N.OH \\ \| \\ N.OH \end{matrix} \rightarrow N_2O + H_2O$$

$$\begin{matrix} HN=NH \\ HN=NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N.NH_2 \\ \| \\ N.NH_2 \end{matrix} \rightarrow N_3H + NH_3.$$

Come ha trovato E. v. Bandrowsky (1) anche la chinonimmina può dare un polimero, di cui ancora non è stata fissata la costituzione, e come hanno dimostrato le belle ricerche di R. Willstätter ed A. Pfannenstiel (2) l'o-chinondiimmide fornisce con tutta facilità l'o-azoanilina:

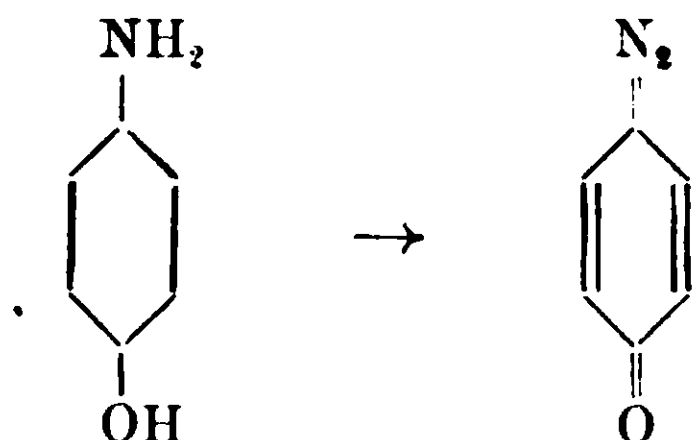
$$\begin{matrix} HN=C_6H_4=NH \\ HN=C_6H_4=NH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} N.C_6H_4.NH_2 \\ \| \\ N.C_6H_4.NH_2 \end{matrix}.$$

I derivati chinonici, come è noto, si addizionano all'acido benzolsolfinico (3) ed i composti:

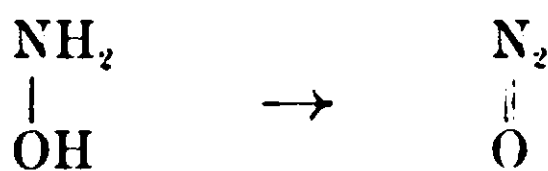
$$C_6H_5.SO_2.NH.OH \qquad C_6H_5.SO_2.NH.NH_2$$

(1) Monatshefte, *10* (1889), 127.
(2) Berliner Berichte, *38* (1905), 2350.
(3) O. Hinsberg, B. Berichte, *27* (1894), 3259 e seg.

si possono a loro volta considerare come prodotti di addizione dell'acido benzolsolfinico ai termini:

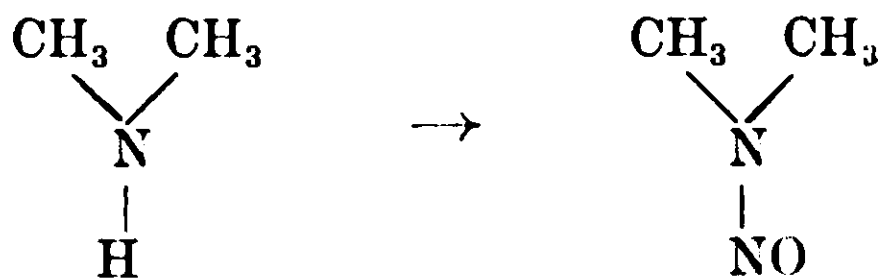
$$HN = O \qquad HN = NH.$$

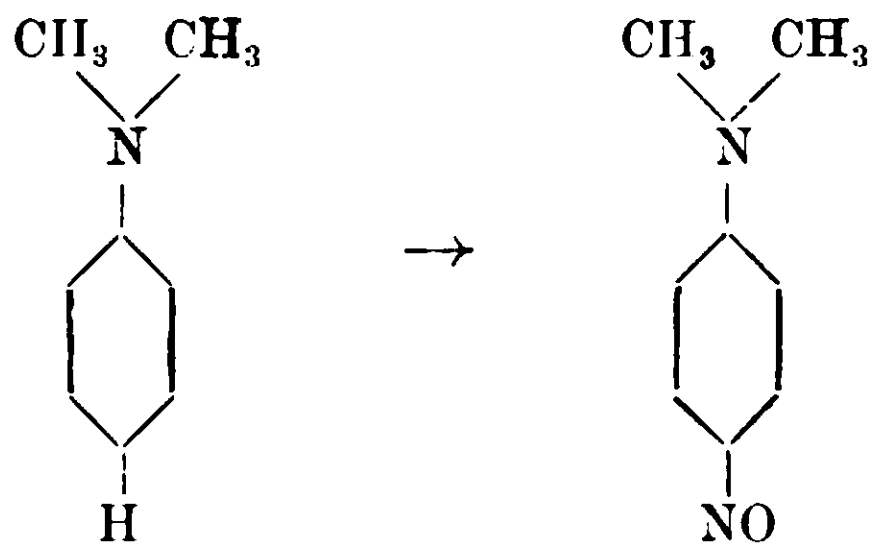
Anche la formazione dei diazofenoli per azione dell'acido nitroso sopra gli amminofenoli:

corrisponde alla formazione di protossido di azoto da acido nitroso ed idrossilammina:

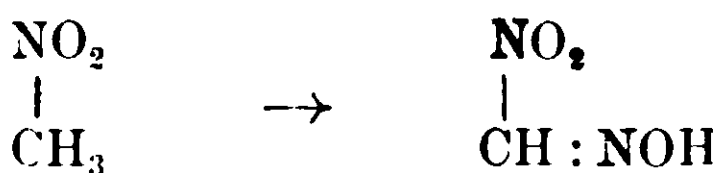
$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} N_2 \\ \| \\ O \end{array}$$

Questi pochi esempî dimostrano perciò che in questi casi tali gruppi, situati in posizione para ovvero orto, si comportano in alcune reazioni come se fossero direttamente uniti fra di loro; la stessa regola vale pure per altri residui, che si trovano nelle stesse condizioni, ed anche quando l'anello aromatico non assume la forma chinonina.

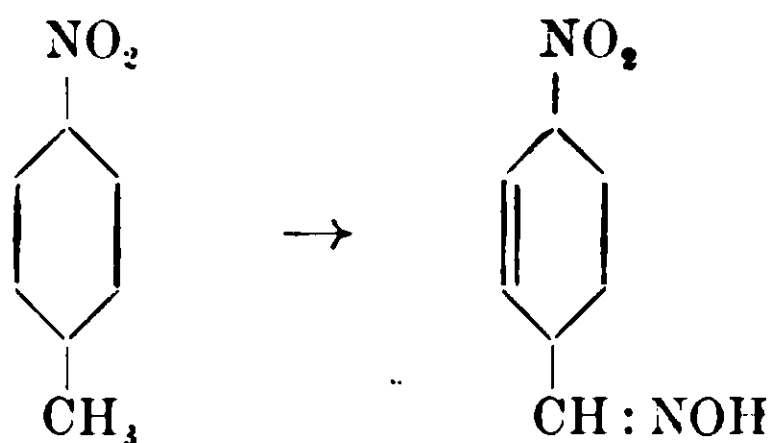
Citerò qualche esempio.

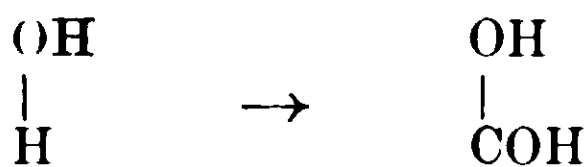
La dimetilammina per azione dell'acido nitroso fornisce la nitroso ammina:

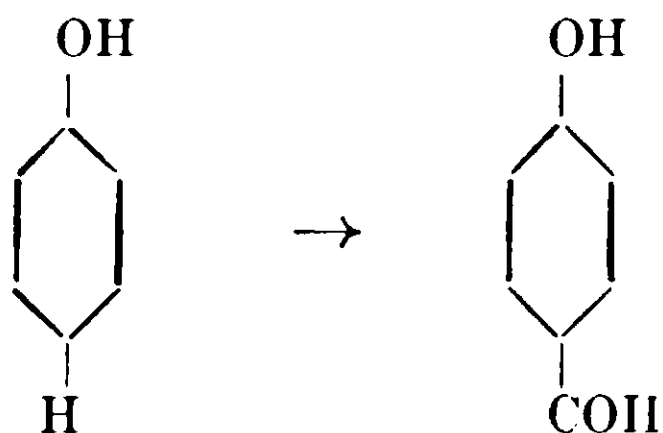
$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ N \\ | \\ H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \diagup \\ N \\ | \\ NO \end{array}$$

In modo identico si comporta la dimetilanilina:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ N \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ H \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ N \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ NO \end{array}$$

Il nitrometano fornisce l'acido metilnitrolico:

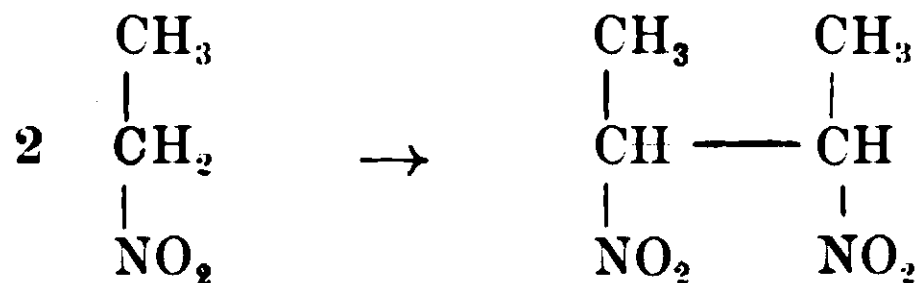
$$\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} NO_2 \\ | \\ CH:NOH \end{array}$$

nello stesso modo che dal p nitrotoluolo si ha l'ossima [1]:

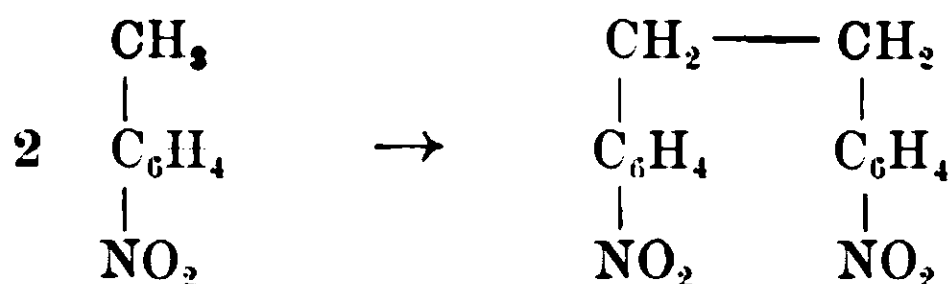
$$\begin{array}{c} NO_2 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} NO_2 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ CH:NOH \end{array}$$

Cloroformio ed alcali danno acido formico:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{l} OH \\ | \\ COH \end{array}$$

e la reazione è analoga alla sintesi delle ossialdeidi aromatiche di Tiemann:

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ H \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{c} OH \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ COH \end{array}$$

Qualche anno addietro venne realizzata anche la trasformazione [2]:

(1) **Angeli e Angelico, Rend. Lincei, *8* (1899), 2° sem., 32.**
(2) **Angeli e Alessandri, Rend. Lincei, *19* (1910), 1° sem., 784.**

$$2\ \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & — & CH \\ | & & | \\ NO_2 & & NO_2 \end{matrix}$$

la quale corrisponde all'altra che si può effettuare partendo dal p-nitrotoluolo:

$$2\ \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_2 & — & CH_2 \\ | & & | \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ | & & | \\ NO_2 & & NO_2 \end{matrix}$$

Come ha dimostrato A. Reissert (¹) l'o-nitrotoluolo:

$$CH_3 . C_6H_4 . NO_2$$

con cloruro mercurico fornisce il prodotto:

$$C_7H_7NO_2 \longrightarrow C_7H_6NO_2HgCl$$

il quale ha la stessa forma del composto che Nef (²) ha preparato dal nitroetano:

$$C_2H_5NO_2 \longrightarrow C_2H_4NO_2HgCl .$$

Gli esempi si potrebbero continuare, ma i pochi che ho riportati sono sufficienti per dimostrare che, nei casi considerati, i due residui sostituenti, per quanto separati fra di loro dall'anello aromatico, si comportano come se fossero congiunti direttamente fra di loro. Mi sembra questo un carattere dei composti aromatici che, a quanto io sappia, finora non è stato posto in rilievo e che, molto probabilmente, permetterà di stabilire ulteriori analogie e di realizzare nuove trasformazioni.

(¹) Berliner Berichte, *40* (1907), 4209.
(²) Liebig's Annalen, *280* (1894), 271.

Nuovo tubo e processo crioscopico.

Nota di GIUSEPPE ODDO.

Nell'eseguire le ricerche crioscopiche sui due nuovi solventi inorganici da me introdotti, l'ossicloruro di fosforo e l'acido solforico assoluto, prodotti fortemente igroscopici, ho dovuto superare non poche difficoltà per evitare o quanto meno rendere trascurabili le cause di errore cui si va incontro operando con l'uso del noto tubo crioscopico di E. Beckmann e col processo di determinazione da lui descritto (¹).

Dopo vari tentativi, che non mi fecero mai raggiungere completamente o sicuramente lo scopo, sono riuscito ad immaginare un nuovo tubo crioscopico, di facile preparazione, che elimina del tutto quelle cause di errore; ed assieme alla maggiore esattezza conferisce al processo sperimentale una rapidità di esecuzione mai raggiunta finora.

Di questo nuovo tubo e processo mi sono avvalso da circa quattro anni nelle ricerche crioscopiche sull'acido solforico, che descrivo nelle memorie seguenti; e debbo ad esso l'importanza dei risultati ivi raggiunti.

Alla descrizione sarà bene far precedere qualche cenno storico sugli apparecchi usati finora in crioscopia; perchè concorrano a far meglio conoscere la natura degli errori e gl'inconvenienti in cui si è incorso con ciascuno di essi, e che conviene evitare, qualunque sia il solvente di cui si voglia far uso.

Raoult nelle sue ricerche fondamentali di crioscopia, che lo condussero alla scoperta della sua legge, impiegò una provetta cilindrica, di cm. 5 di diametro, munita di agitatore e termometro a scala fissa, divisa in cinquantesimi di grado, e raffreddata col doppio bagno alcool e miscuglio frigorifero. Preparava la soluzione in precedenza in un matraccio e ne versava nel sudetto tubo crioscopico circa cmc. 120, evitando la soprafusione con l'innesto (²).

(¹) Zeits phys. Ch., 2, 638 (1888).
(²) Ann. de Ch. et Phys., V, *20*, 219 (1880) e *28*, 134 (1883).

Studiò inoltre quali possano essere le cause di errore [1] (di lettura, d'irradiazione, incompleta immersione del bulbo del termometro, alterazione della soluzione per volatilizzazione o idratazione, spostamento di zero) e concluse dettando delle norme, entrate in uso, ma non sempre pur troppo osservate: cioè per ottenere buoni risultati occorrono soluzioni diluite che congelino a temperature poco differenti, agitazione continua del liquido, termometro in mezzo del liquido, raffreddamento lento, surfusione debole, risultati costanti, il medesimo modo operatorio in tutte le esperienze comparative. Le dedusse studiando soluzioni acquose, per le quali trovò l'influenza dell'atmosfera quasi nulla, e perciò qui non ne parla. Nel corpo della memoria, ad evitare alterazione dei liquidi durante l'esperienza, consiglia di usare la soluzione versata nel crioscopo soltanto per una sola esperienza.

Paternò e Nasini, che, come è ormai noto, furono i primi a mettere in rilievo l'importanza della legge di Raoult ed a sottoporla a rigoroso controllo con l'uso delle sostanze polimere [2], adottarono il sudetto metodo di Raoult. Soltanto per limitare l'influenza dell'aria ebbero la cura di versare nel tubo crioscopico la soluzione, preparata di fresco, quando l'alcool del bagno era già raffreddato.

Era un metodo sperimentale questo di Raoult che oltre all'inconveniente di usare tubo aperto, non era facilmente accessibile a tutti, per la difficoltà di procurarsi quei termometri a scala fissa divisi in cinquantesimi di grado [3]. Riusciva inoltre alquanto costoso per la notevole richiesta di solvente e sostanze disciolte pure, dovendosi preparare, come si è visto, una soluzione per ciascuna concentrazione.

Forse per questo nemmeno dopo le ricerche di Paternò e Nasini il metodo trovò immediata applicazione.

(1) Ibidem, VI, 2. 93 (1884).

(2) Gazz. chim. ital., XVI. 262 (1886).

(3) Rammenterò a questo proposito che nell'incominciare in quei tempi la mia carriera di studente e nello stesso tempo di assistente presso l'Istituto chimico dell'Università di Palermo, appunto per mancanza di termometri così sensibili non potei nel 1888 dimostrare sperimentalmente la legge d'ebullioscopia, che aveva del tutto preveduta in teoria e no aveva pronti solventi, sostanze pure od un adatto apparecchio a ricadere per eseguirne l'esperienze. Potè così spettare l'onore della dimostrazione a Beckmann circa un anno dopo (Zeits. phys. Ch., *3*, 603 (1889) e *4* (1889) che aveva saputo superare le mia difficoltà adottando il termometro differenziale.

Ma quando un anno dopo, nel 1887, Van't Hoff ([1]) mostrò su quali basi razionali era fondata la legge di Raoult, estendendo la legge di Avogadro alle soluzioni ed insegnando il metodo termodinamico per determinare pure la costante molecolare crioscopica; quando nello stesso tempo Arrhenius con l'ipotesi della dissociazione delle soluzioni diluite in acqua ne interpretò le principali anomalie ([2]), si sentì da tutti il bisogno di rendere più pratiche quelle determinazioni; e parecchie innovazioni utili furono presto introdotte.

Auwers ([3]) nel 1888 cercò d'evitare nel crioscopo di Raoult l'entrata dell'umidità dell'aria, adattando alla provetta un turacciolo, come del resto praticavano anche Paternò e Nasini, e chiudendo l'unica via di accesso — quella dove l'agitatore passa attraverso il turacciolo — con un sacco pieghevole impermeabile. Pur non avendo raggiunto completamente lo scopo, l'innovazione lo indusse ad introdurre il metodo delle determinazioni in serie; cioè dopo aver fatta la lettura con una concentrazione iniziale, aggiungeva nuova sostanza ed eseguiva una nuova lettura.

Nel medesimo anno E. Beckmann ([4]) si propose di operare con la minore quantità possibile di soluzione, ed immaginò il suo noto tubo a forma quasi di ipsilon, per fare le aggiunte della sostanza e gl'innesti dal ramo laterale, e lasciar posto in alto soltanto al passaggio, attraverso turacciolo, del termometro e dell'agitatore, per il cui foro poteva qui pure penetrare l'aria. Potendo così restringere il diametro del tubo, raggiunse completamente il suo scopo, tanto che per eseguire una determinazione potè far uso di circa gr. 15 di solvente, e ne possono bastare, volendo, ancora meno.

Ma lo raggiunse a discapito dell'esattezza, sia perchè con poca soluzione le cause di errore vengono molto a moltiplicarsi, sia più specialmente perchè crebbe la possibilità d'assorbimento di umidità ed altro dall'atmosfera. Difatti per la ristrettezza di spazio che rimane tra termometro e pareti del tubo, ben di rado si riesce a far cadere la sostanza che si vuol cimentare direttamente sul solvente, sia essa solida o liquida. In parte aderisce alle pareti del termometro

([1]) Zeits. phys. Ch., I, 496 (1887).
([2]) ibidem (1887).
([3]) Berichte, XXI, 711 (1888).
([4]) Zeits. Ch., 2, 638 (1888).

e del tubo, per buon tratto al di sopra dello strato liquido; e per farla entrare in soluzione e rendere questa ben omogenea occorre togliere il tubo dal bagno, inchinarlo ed agitarlo per fare arrivare ivi il solvente. Si viene così a rendere molto grande la superficie di contatto con l'aria, che intanto vi penetra attraverso il tubo di passaggio dell'agitatore, da lui lasciato aperto; ed ottenuta la soluzione ne restano bagnate le pareti del tubo e del termometro; perciò il contatto con l'atmosfera continua ad esercitarsi su larga superficie, alterando i risultati di quella e più specialmente delle determinazioni successive.

Malgrado questo evidente peggioramento di metodo dal punto di vista dell'esattezza dei risultati, il crioscopo di Beckmann venne quasi subito generalmente adottato; perchè assieme a quel tubo seppe fornire la parte che più di tutto interessava per la diffusione del processo, cioè il termometro differenziale, che, con piccola spesa, permise a tutti di eseguire letture anche sul millesimo di grado, a qualunque temperatura, adattabile perciò a tutti i solventi inorganici ed organici che cristallizzano — o bollono — nei limiti compatibili del mercurio. Alla descrizione di questo termometro si deve se le determinazioni di crioscopia e d'ebullioscopia entrarono allora subito nella pratica sperimentale di tutti i laboratori di scienza pura ed applicata.

Il bisogno però di mettersi a riparo dell'umidità e degli altri agenti atmosferici in genere nelle determinazioni crioscopiche si fece sentire, e parecchie proposte furono fatte per apporvi rimedio; ma tutte si mostrarono insufficienti e poco pratiche.

Lo stesso Beckmann, che nel 1888 (l. c. 642) aveva ritenuto trascurabili tali cause di errore, sentì tre anni più tardi il bisogno di evitarle, ed indicò come rimedio di ostacolare l'entrata dell'aria facendo passare una controcorrente d'aria secca attraverso il foro del turacciolo nel quale corre l'agitatore, che ne è la via sempre aperta di accesso ([1]). E' un rimedio questo che limita alquanto l'assorbimento con alcuni solventi, lo lascia inalterato e anche può esagerarlo con altri, secondo la loro costituzione; perchè rinnova continuamente la colonna di aria del tubo, che è il miglior ostacolo per l'entrata di altra aria.

([1]) Zeits. phys. Ch., VII, 323 (1891).

Nel 1892 però il fisico italiano Prof. G. Guglielmo [1] trovò modo di poter assieme agitare la soluzione ed operare in ambiente del tutto chiuso. Egli studiando le tensioni di vapore delle soluzioni di zolfo e di fosforo nel solfuro di carbonio, mise a galleggiare su queste soluzioni, contenute in apparecchio del tutto chiuso, un tubetto di vetro chiuso anch'esso, contenente delle sbarrette di acciaio magnetizzate. Con una calamita a ferro di cavallo imprimeva al tubetto un movimento di va e vieni e produceva così nella soluzione una viva agitazione che facilitava l'equilibrio di temperatura col bagno e rendeva completa l'omogeneità del liquido.

Non sfuggì questo metodo di agitazione magnetica ad E. Beckmann e quattro anni più tardi ne descrisse l'applicazione al suo tubo crioscopico [2] senza citare Guglielmo [3]. Egli all'agitatore di Guglielmo sostituì un comune agitatore di platino da crioscopo, sormontato da un anello di ferro dolce; ed alla calamita a ferro di cavallo mossa a mano, un piccolo elettromagnete accompagnato da un interruttore automatico di corrente, a pendolo; ed utilizzò per questo un comune metronomo. Come con la disposizione di Guglielmo, al passaggio della corrente l'elettrocalamita che si forma attrae l'anello, sollevandolo, e con esso tutto l'agitatore per l'altezza di corsa voluta; ricade quando la corrente non passa, e così di seguito, determinando l'agitazione.

L'idea ingegnosa del fisico italiano faceva così raggiungere al crioscopo di Beckmann un notevole miglioramento. Restava però sempre grave in esso l'inconveniente cui ho accennato avanti, cioè che a causa della disposizione del braccio laterale e della sua ristrettezza, nelle aggiunte la sostanza rimaneva in parte aderente alle pareti; per discioglierla bisognava dibattere la soluzione, aumentando molto la superficie di assorbimento di umidità ed altro, che entrava in funzione ad ogni apertura del tubo. Si veniva poi ora con l'agitazione elettromagnetica ad aggiungere la grave difficoltà di fare

(1) Acc. Lincei, Rendiconti, II sem., 210 (1892).

(2) Zeits. phys. Ch. XXI, 239 (1896).

(3) Anche del lavoro di Paternò e Nasini, sopra riportato, non trovasi alcuna citazione nei primi lavori tedeschi di crioscopia, che incominciarono a comparire nel 1888, cioè un anno dopo della pubblicazione sudetta di Van't Hoff. Sono dovuti a V. Meyer, K. Auwers, E. Beckmann. Berichte. XXI (1888), 536, 701, 766. 860, 1163.

gl'innesti, non potendo più sollevare a piacimento l'agitatore sino altezza sufficiente per poterlo raccogliere dal tubo laterale, come si pratica nelle esperienze a tubo aperto. Certamente per questo egli si vide costretto a consigliare, con l'agitazione elettromagnetica, invece del suo tubo crioscopico ad ipsilon il tubo semplice di Raoult con turacciolo à due fori per far passare in uno il termometro e nell'altro un tubo, che si potesse chiudere con turacciolo, per l'aggiunta degl'innesti e della sostanza ([1]).

Malgrado questa rinunzia col ritorno all'antico, l'inconveniente diminuisce certamente, ma non sparisce del tutto. Bisognava poter mettere rapidamente e direttamente sostanza ed innesto sulla soluzione. Quest'ultimo scopo ho raggiunto con la modificazione che passo a descrivere.

La figura I mostra la struttura del nuovo tubo crioscopico che propongo. Porta anch'esso un ramo laterale che vien chiuso con turacciolo, per l'introduzione del solvente, della sostanza o dell'innesto; ma esso è saldato, in direzione molto inclinata, su una parte del crioscopo che ho soffiato da un lato solo per svasarlo, ed a tale altezza che la superficie del solvente o della soluzione che s'impiega nella determinazione arrivi ad occupare circa un quinto di tale svasatura. A questo modo le sostanze da studiare si possono far cadere direttamente sul solvente, ed al momento opportuno si può toccare questo direttamente con l'innesto.

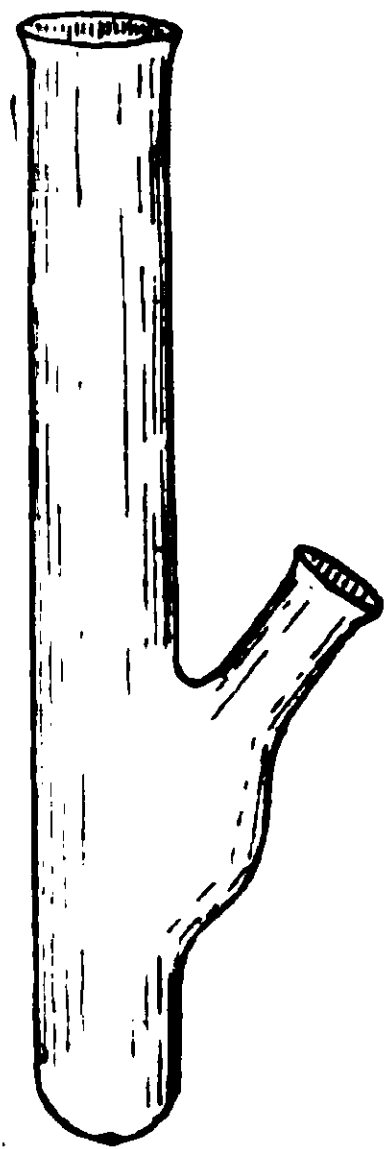



Fig. I.

L'apertura superiore del tubo anche in questo caso è chiusa da turacciolo, per il quale passa o il termometro soltanto, ovvero anche un tubetto per l'agitatore, secondo che si voglia fare uso dell'agitatore elettromagnetico in apparecchio del tutto chiuso, ovvero di quello meccanico, che per quel tubetto dia pure libero accesso all'aria.

([1]) Statt des seitlichen Tubus kann bei oben erweiterten Gefrierrohr in Stöpsel neben dem Thermometer einverschliessbares Glasrohr zur Einführung des Impfstiftes, bezw. der Substanz angebracht werden. E. Beckmann, l. c., 245.

Per l'esattezza sono sufficienti le seguenti dimenzioni, che tolgo dal tubo da me impiegato per le sudette esperienze con l'ac. solforico: Diametro interno mm. 22, esterno mm. 25; diametro massimo esterno alla svasatura mm. 35; altezza totale cm. 17; altezza della svasatura cm. 4; altezza del tubo cilindrico al di sotto della svasatura cm. 3; altezza del tubo saldato alla svasatura cm. 2 e suo diametro interno cm. 1,5.

Per eseguire le determinazioni s'incomincia col fissare il tubo crioscopico ad una pinza comune, ovvero a quella unita all'anello elettromagnetico (fig. V), ad altezza tale che il doppio bagno refrigerante (costituito al solito l'interno da alcool e l'esterno dal miscuglio frigorifero che dia 2-3° al di sotto del punto di congelamento del solvente e rispettivamente delle soluzioni successive) si possa asportare dal basso, togliendo i dischetti o tavolette di legno che lo sorreggono; e rimetterlo con uguale facilità. Fissato nel tubo bene il termometro per mezzo di turacciolo, ponendo il bulbo ad $^1/_3$ di cm. circa di distanza dal fondo, e con esso l'agitatore che lo avvolge, s'introduce il solvente per mezzo della pipetta descritta da me e Scandola ([1]), o altra analoga già tarata, fino ad altezza tale non solo da coprire il bulbo del termometro, ma anche ad arrivare ad occupare circa un quinto della svasatura. S'innalza allora il bagno refrigerante sino a che la superficie dell'alcool di esso sia allo stesso livello del liquido del crioscopo, o poco più sopra, ma sempre di quantità quasi costante; e si determina il primo congelamento, mantenendo in moto l'agitatore. Eseguita la lettura, si toglie il bagno dal basso, e senza rimuovere per nulla il tubo crioscopico, si aggiunge la sostanza, facendola cadere, come ho detto, direttamente nella parte svasata dei tubo.

Per raggiungere tale scopo se si tratta di sostanza liquida si fa uso di un comune picnometro, nei quale si mette tanto prodotto che possa bastare inclinarlo più o meno, secondo permette l'ampiezza del tubo laterale del crioscopo, per determinarne senz'altro la caduta delle gocce dal tubo sottile, per formazione di sifone ed il deflusso per

([1]) Gazz. chim. ital., XXXVIII, I, 5 (1908).

inclinazione opposta. Anche quest'operazione riesce più facile e più rapida che col crioscopo Beckmann.

Se si tratta di sostanza solida, si raggiunge ugualmente e facilmente bene lo scopo impiegando un tubetto della forma indicata dalla fig. II, lungo circa cm. 10, piegato verso la metà ad angolo ottuso.

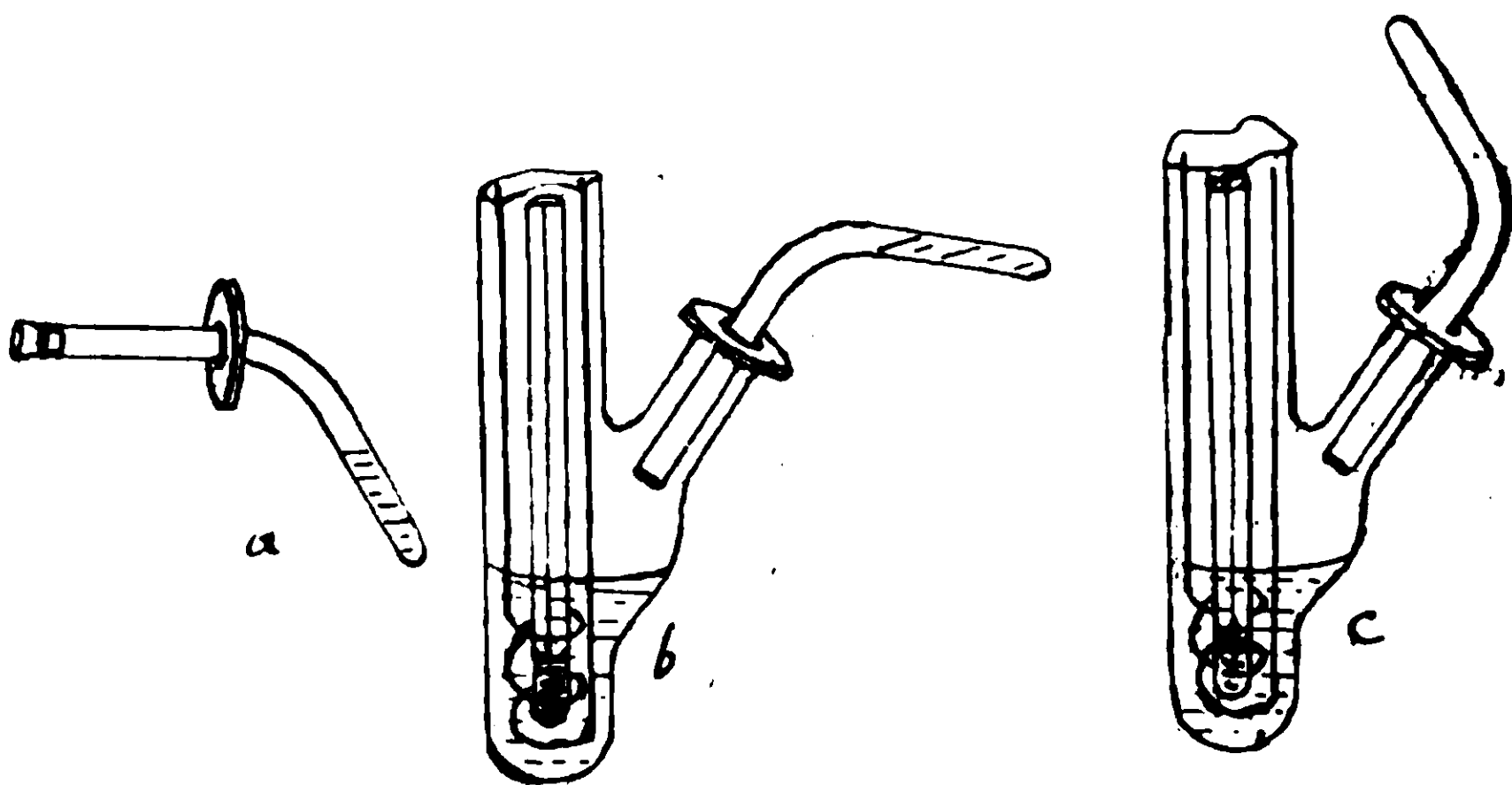



Fig. II.

Se ne riempie di sostanza soltanto la parte sottostante all'angolo, e nemmeno completamente. Dopo aver fatto la pesata, tenendolo chiuso con turacciolo, aperto rapidamente crioscopo e tubo, se ne introduce nella svasatura, sino vicino al livello del solvente, la branca vuota che si adatta al crioscopo, a chiusura completa, per mezzo di opportuno anello di gomma, posto in vicinanza dell'angolo. Si tiene intanto la branca piena verso il basso, per evitare la caduta della sostanza (Fig. II, *b*). Ciò fatto, si ruota accuratamente il tubetto per portare la branca piena verso l'alto, e battendola leggermente con un dito si determina la caduta della quantità necessaria di sostanza (Fig. II, *c*). Terminata così l'aggiunta, si riporta la branca piena in basso, si estrae il tubetto, si chiude rapidamente e si procede alla determinazione e pesata.

E qui mi permetto dare un'altra indicazione pratica molto utile. Ho trovato cioè, che conviene fare le aggiunte della sostanza, liquida o solida che sia, appena tolto il bagno frigorifero, quando cioè nel

solvente o soluzione si trovano ancora i cristalli del solvente della determinazione poco prima fatta: perchè questi col loro attrito facilitano il mescolamento e quindi la soluzione. Questo espediente riesce singolarmente vantaggioso con le sostanze poco solubili.

Ottenuta così la soluzione della sostanza e nello stesso tempo la completa fusione dei cristalli, s'innalza il bagno refrigerante. Raggiunta la temperatura di congelamento, la facilità di manovra che si ha col mio tubo permette di fare l'innesto costantemente a 0°,1-0°,2 al di sotto di essa. Basta difatti aprire il tubo crioscopico, sempre dalla branca laterale, e toccare subito direttamente la soluzione con una bacchettina di vetro un po' dentellata, portante qualche cristallino del solvente. La punta della bacchetta che rimane cosi intinta se si chiude rapidamente in un tubo da saggio, che si tiene alla temperatura di congelamento, può bastare da sola per gl'innesti successivi.

Così operando col mio nuovo tubo crioscopico, ed avendo un collaboratore che faccia bene e presto le pesate, in un'ora sono riuscito ad eseguire sino a 10 ed anche 12 determinazioni in serie.

In queste determinazioni in serie occorre pure avere la cura di far abbassare la temperatura del bagno corrispondentemente a quella della temperatura della soluzione che va diventando più concentrata, mantenendo circa costante di 2-3° il dislivello tra la temperatura della soluzione e quella del bagno refrigerante.

Il procedimento che ho descritto vale qualunque sia la natura del solvente di cui si fa uso. Varia soltanto il mezzo di agitazione, secondo la igroscopicità e in generale l'influenza minore o maggiore ch'esso subisce dall'aria.

Se il solvente è l'acqua, al tubo crioscopico si adatta un turaccio a due fori, per uno dei quali passa il termometro e per l'altro un tubetto di vetro sufficientemente ampio per permettere la corsa dell'agitatore, mosso meccanicamente. In tal caso difatti il piccolo scambio di vapore che può avvenire con l'atmosfera, secondo lo stato igrometrico di essa, può modificare soltanto la concentrazione della soluzione, ma di una quantità tale che il termometro, per quanto sensibile, non arriva a segnalarla, data anche la rapidità dell'esecuzione.

Per le sostanze poco igroscopiche, quali gl'idrocarburi (benzolo, p.xilene, ecc.) o i loro derivati alogenati (bromuro d'etilene, ecc.),

giova sempre mettersi a riparo dall'umidità, ed in generale degli agenti atmosferici.

Una disposizione comoda e sufficiente per tali casi ho trovato facendo sormòntare il mio tubo crioscopico da una camera di purificazione dell'aria che vi passa, ad esso saldata come indica la fig. III.

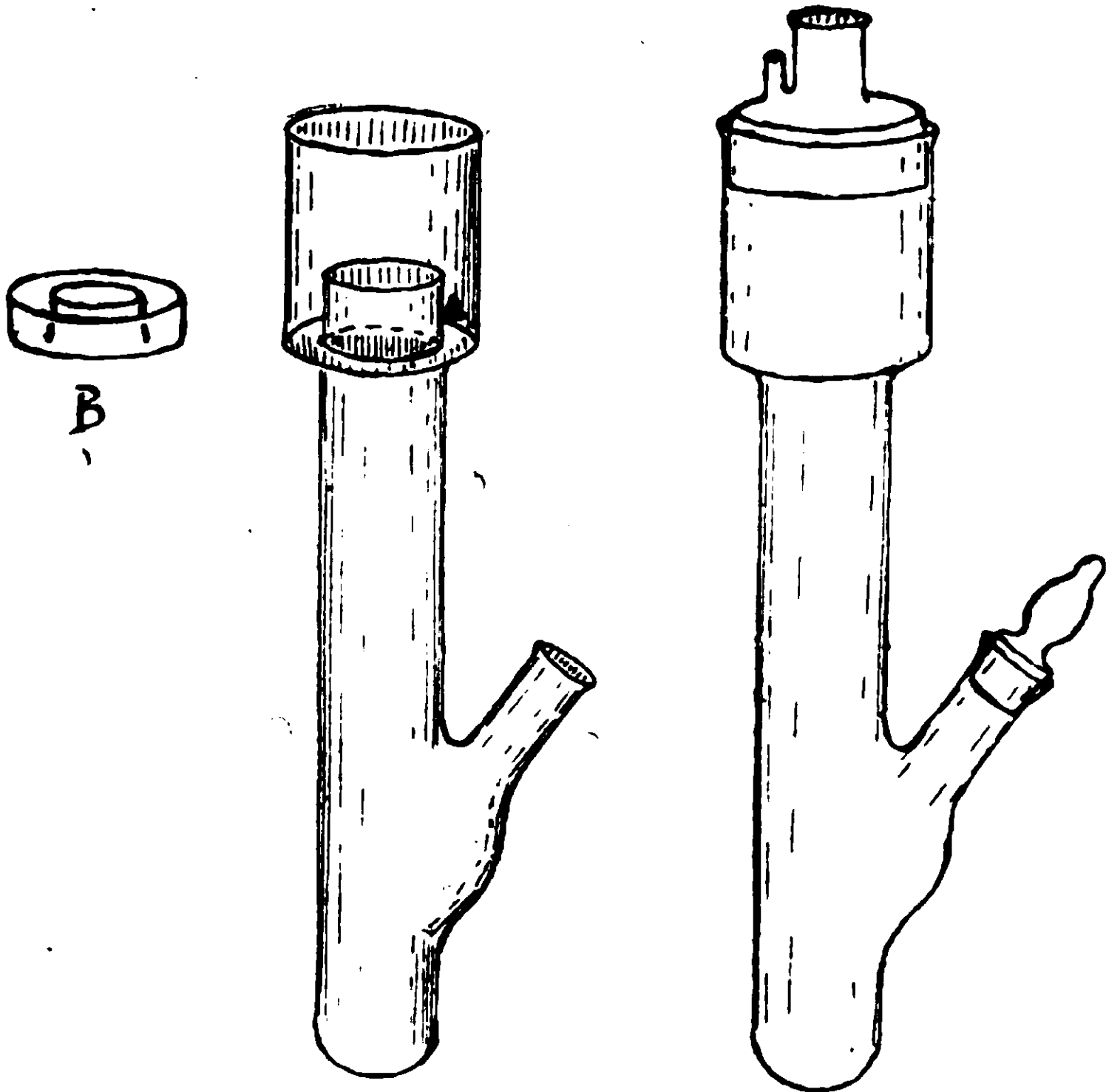
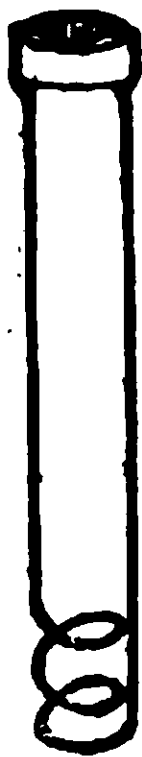



Fig. III.

Al tondo della camera, A ovvero su apposite bacinelle B si mettono sostanze disidratanti (ac. solforico o pezzi di potassa o $CaCl_2$) e la chiusura si fa come nel caso precedente per mezzo di turacciolo portante il termometro ed il tubetto per la corsa dell'agitatore.

Finalmente se trattasi di sostanze fortemente igroscopiche, quali l'ossicloruro di fosforo, l'ipoazotide, gli acidi acetico e formico e più specialmente l'ac. solforico, occorre operare in ambiente del tutto chiuso, mercè l'agitazione magnetica di Guglielmo.

L'agitatore elettromagnetico di cui io feci uso a tale scopo per le determinazioni in ac. solforico delle memorie seguenti non differisce da quello di Beckmann che per qualche dettaglio utile. Quello di Beckmann nella parte immersa risulta da due fili di platino paralleli che portano due anelli pure in platino saldati con oro. Ad evitare questa coppia, che può dare órigine a cause di errori, ho costruito il mio agitatore com'è indicato nella Fig. IV, cioè per mezzo di un filo di platino alquanto grosso, di cui una branca nella parte immersa forma tre spire, e poi continua parallelamente con l'altra nella parte emersa.

Fig. IV.

Similmente per fissare queste due branche all'anello di ferro platinato, magnetizzabile, invece di altro anello di platino, usato da Beckmann, ho diviso a metà le due estremità per un tratto sufficiente, le ho appiattite con un martello e con esse ho potuto costituire come una pinza intorno all'anello di ferro sudetto. Nell'elettrocalamita impiegata le due estremità, che fanno anche da pinza, anzichè di carta, come fece Beckmann, le ho rivestite di listarelle di sughero per evitare corto circuito.

Come interruttore di corrente feci uso di un pendolo montato come per orologio, al quale sovrapposi dalle due parti opposte i due vasetti *a* e *b*, preparati con pezzi di tubo da saggio, contenenti mercurio, nel quale pescano le due estremità di platino dell'anodo, che ivi si biforca per continuare poi come filo unico sino al rocchetto dell'elettrocalamita. L'altro pezzo dell'anodo che viene dalla presa di corrente si biforca pure all'estremità in due archetti di platino fissati dalle due parti opposte del pendolo, in modo tale che nelle due oscillazioni di questo viene a pescare nella corrispondente vaschetta di mercurio ora l'una ora l'altra estremità, determinando così il passaggio o l'interruzione di corrente e quindi l'attrazione o rilascio dell'agitatore per mezzo del suo anello di ferro. Per completare il circuito l'altro capo dell'elettromotore si mette in comunicazione con la presa di corrente. Questa viene fornita da uno o due accumulatori.

Si ottiene così un sollevamento verticale dell'agitatore di circa cm. 1,5–2.

L'apparecchio nel suo insieme viene rappresentato dalla fig. V. Fu tutto costruito nel mio laboratorio, dal mio bravo assistente tec-

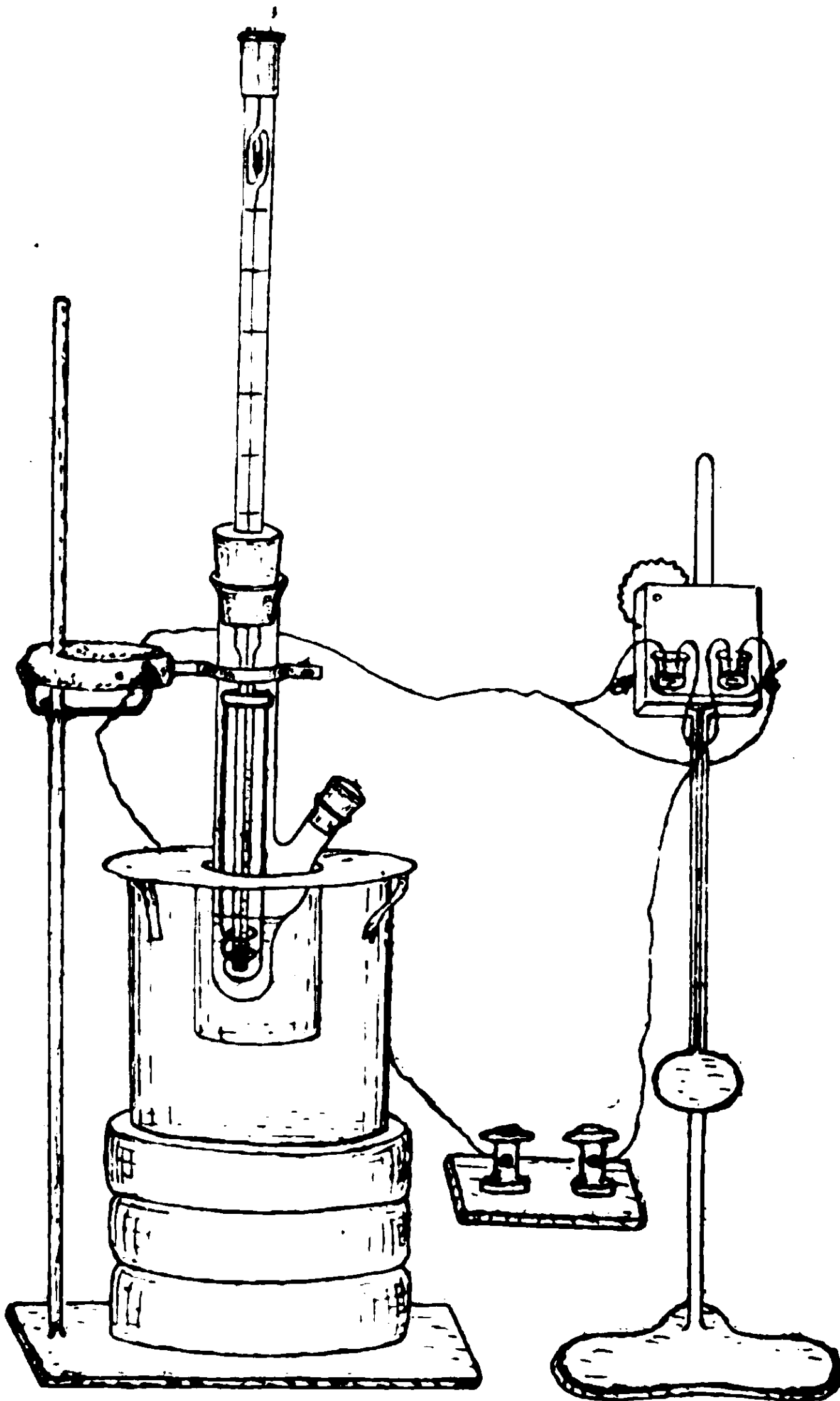



Fig. V.

nico Dott. Ambrogio Casalino. I tubi crioscopici della fig. III. con le bacinelle mi furono costruiti dalla Casa Erba di Milano.

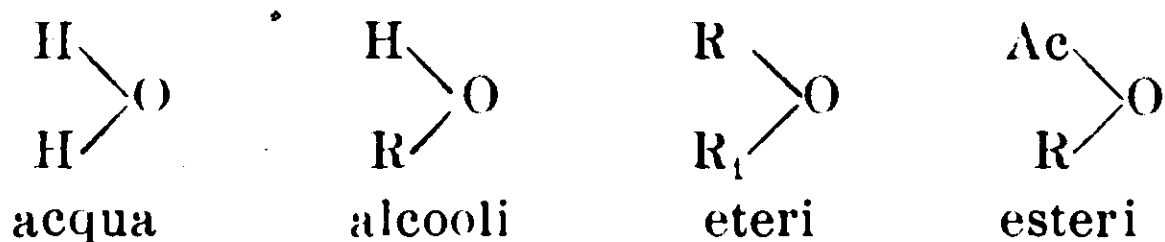
Pavia - Istituto di Chimica generale dell'Università, ottobre 1917.

Stato delle sostanze in soluzione in acido solforico assoluto.

Nota VI di G. ODDO e A. CASALINO.

Comportamento degli acidi.

Nelle cinque Note pubblicate finora da uno di noi (G. Oddo) ed E. Scandola ([1]) è stato descritto il comportamento delle seguenti quattro serie di composti ossigenati a tipo acqua:

$\frac{H}{H} > O$	$\frac{H}{R} > O$	$\frac{R}{R_1} > O$	$\frac{Ac}{R} > O$
acqua	alcooli	eteri	esteri

ed è stato dimostrato che, contrariamente a quanto da principio aveva asserito Hantzsch ([2]), ciascuna di queste classi di corpi presenta in soluzione solforica un fattore diverso di dissociazione. Contando cioè come 1 la molecola semplice, le varie molecole di questa natura si trovano dissociate nel seguente numero di parti:

([1]) Le cinque Note sono le seguenti: Nota I e II: Gazz. chim. ital. *38*, I. 603-617 (1908); *39*, I. 569-584 (1909); e Zeits. phys. Ch. *62*, 243-255 (1908) e *66*, 138-152, (1909). Note III, IV e V Gazz. chim. ital., *39*, II, 1-21, 44-47 (1909) e *40*, II, 3-49 (1910). Le citeremo, come altre volte, mettendo soltanto il numero d'ordine e la lettera G., per indicare la Gazzetta e Z., per la Zeitschrift.

Avendo il Dott. Scandola abbandonato questo laboratorio, per necessità di carriera, affidai la collaborazione all'assistente che gli succedette Dott. Giovanni Anelli; ed incominciammo con lui dalla determinazione del peso molecolare dell'acido solforico assoluto (Gazz. chim. ital. XLI, I, 552, (1911). Ma, appena compiuto quel lavoro, anche lui lasciò il mio laboratorio per motivo uguale. Circa un anno dopo trovai un nuovo collaboratore nel bravo assistente Dott. Casalino. Ma la guerra ha ostacolato prima e poi ha fatto sospendere le nostre ricerche. Di tutta la trattazione intrapresa ne pubblico la parte con lui compita perchè lasciò la direzione del laboratorio di Pavia per andare ad assumere quella dell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Palermo. Per queste vicende, unite alla difficoltà non comune di trovare in questo campo interessante un collaboratore abile e scrupoloso, sono trascorsi circa sei anni dall'ultima mia pubblicazione sull'argomento, sebbene non abbia tralasciato mai di occuparmene. G. Oddo.

([2]) Zeits. phys. Ch. *61*, 257 (1908).

acqua	1,7
alcooli primari normali o ramificati dal posto β in poi	2,7
» » ramificati in α, secondari e terziari	$<$ 2,7 $\rightarrow$ 2
trifenilcarbinolo	3,7
Eteri ed ester	circa 1,8

e ciascuna di queste forme di dissociazione venne confermata con numerosi dati sperimentali ed interpretata con equazioni.

A completare queste ricerche sui composti ossigenati a tipo acqua restava l'esame degli acidi e delle anidridi.

Esporremo in questa memoria lo studio degli acidi, e nella successiva quelle delle anidridi.

Tutte queste esperienze furono eseguite col nuovo tubo crioscopico descritto da uno di noi nella Nota precedente, impiegando l'agitatore elettromagnetico che, come ivi è detto, mette del tutto a riparo dall'umidità atmosferica.

Usammo il solvente sia col massimo punto di congelamento, che a 0°,2 al di sotto, per piccolo eccesso di acqua. Veniva sempre preparato al momento d'impiegarlo. A tale scopo in una boccetta munita di buon turacciolo a smeriglio, veniva conservato dell'acido debolmente fumante, ed in un'altra dell'acido concentrato. Di questi due campioni di acido se ne prelevano le quantità che potevano bastare per due o tre serie di determinazioni, il primo per mezzo di una pipetta Oddo-Scandola (G. I, 607 e Z. I, 247) ed il secondo per mezzo di un comune picnometro.

Introdotto nel crioscopo l'acido solforico debolmente fumante sino a coprire il bulbo del termometro, conosciutane la quantità per differenza di peso della pipetta prima e dopo l'aggiunta, si versavano per mezzo del picnometro poche gocce di acido concentrato e si determinava il punto di congelamento. Si ripeteva quest'ultima aggiunta sino ad ottenere la massima temperatura di congelamento, ovvero la piccola discesa da essa, di cui si è fatto cenno. Il peso di questo acido, fornito pure da due pesate successive del picnometro, sommato a quello dell'altro dava la quantità totale dell'acido solforico usato come solvente.

Quando si è acquistata l'abitudine a questa tecnica e si ha la cura di conservare bene i due campioni di acido, si fa presto a raggiungere l'apice e ad avere poi la discesa voluta, contando quante gocce occorrono per ottenere il primo ed il secondo risultato. Con

le grandi facilitazioni di manualità che offre il sudetto crioscopo Oddo ed aggiungendo la sostanza mentre nel solvente si trovano ancora cristalli, per facilitarne la soluzione, come ivi pure è stato descritto, basta circa in tutto un'ora per preparare il solvente ed eseguirvi una serie di determinazioni a concentrazioni crescenti.

Nei calcoli continuammo ad adottare la costante 68,1 trovata da Oddo e Scandola.

Abbiamo introdotto poi in queste esperienze un metodo molto semplice per dimostrare se la soluzione si modifica durante l'esperienza. Consiste nel ripetere per 2 o 3 volte consecutive la determinazione dell'ultima concentrazione. La costanza del punto di congelamento indicava appunto l'inalterabilità. Riporteremo tali letture contrassegnandole, dove furono eseguite, con le iniziali L. f. t. = letture finali testimoni. Così facendo, per tutte le altre concentrazioni abbiamo potuto limitarci ad eseguire una sola lettura, ciò che è sempre consigliabile, data la natura del solvente.

I.

Acidi monocarbossilici.

Di quests classe di prodotti abbiamo voluto studiare un discreto numero di termini. Nei lavori precedenti l'esperienza ci ha dimostrato che solo a questo modo si può pervenire a delle conclusioni d'indole generale.

1. — *Acido formico:* $CH_2O_2 = 46$.

Fu preparato allo stato puro distillandolo prima due volte su acido solforico concentrato, 66°-B, alla pressione di circa 30 mm. di Hg., poi su P_2O_5 [1]. Passò tutto a 101°-102°. Allora fu fatto cristallizzare ripetutamente, tenendo le porzioni meno fusibili, trattato di nuovo con P_2O_5 e dopo un giorno ridistillato, raccogliendo soltanto le parti medie, che passavano a 100°,1 alla pressione di mm. 753.

La prima serie fu eseguita impiegando acido solforico all'apice: nella seconda l'acido solforico era ridisceso dall'apice, per aggiunta di acqua, di 0°,2.

[1] Maquenne Ch. — Ph. L., 662.

Dalle soluzioni solforiche, specialmente quando cristallizzano, si nota lo sviluppo di bollicine gassose, che accennano a principio di decomposizione dell'acido disciolto.

Solvente	Ac. formico	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
17,299	0,0737	0,4261	0,727	39,9	86,7
—	0,1482	0,8568	1,598	36,5	79,3
—	0,2209	1,2764	2,469	35,2	76,5
22,853	0,0608	0,2660	0,644	28,1	61,1
—	0,1367	0,5982	1,505	27,0	58,8
—	0,2134	0,9338	2,417	26,3	57,2

2. — *Acido acetico:* $CH_3 . CO_2H = 60$.

L'acido glaciale puro del commercio fu reso assoluto cristallizzandolo tre volte, decantando la parte fusa, lasciandolo in seguito per quattro giorni a contatto di P_2O_5: diede una massa gommosa giallo-bruna, che venne distillata frazionatamente. La parte raccolta come buona passava tutta a 117°,5-117°,6 alla pressione di mm. di Hg 756 (17°).

Delle due serie la prima fu eseguita con solvente in cui la ridiscesa acquosa era appena incominciata dopo l'apice; da ciò il valore eccezionalmente elevato della 1ª conc. Le rimanenti determinazioni concordano con quelle della 2ª serie, in cui s'impiegò il solito acido corretto a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Ac. acetico	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
36,190	0,0194	0,0536	0,082	44,50	74,17
—	0,0490	0,1354	0,227	40,60	67,67
—	0,0792	0,2188	0,379	39,31	65,51
—	0,2240	0,6190	1,139	36,99	61,65
—	0,5013	1,3852	2,752	34,26	57,10
—	0,7187	1,9859	4,006	33,74	56,24
22,481	0,0458	0,2037	0,341	40,67	67,78
—	0,0896	6,3986	0,701	38,70	64.50
—	0,1321	0,5876	1,074	37,24	62,07

L. f. t.: 3,276; 3,262; 3,250. Come si vede il p. c. di l. f. t. si va continuamente e lentamente abbassando.

3. — *Acido propionico:* $CH_3 . CH_2 . CO_2H = 74$.

Il prodotto puro del commercio venne lasciato per 5 giorni a contatto con P_2O_5, poi frazionato per distillazione. La parte raccolta passava a 139°,7-139°,8 alla pressione di mm. 753 di Hg (a 16°). Si usò nella 1ª serie solvente all'apice e perciò la 1ª e 2ª determinazione diedero valori di M eccezionalmente elevati; l'andamento poi è divenuto uguale a quella dell'acido acetico. Nella 2ª serie si usò solvente a 0°,2 dall'apice e si ottennero risultati notevolmente più bassi.

Solvente	Ac. propionico	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
34,569	0,0505	0,1461	0,169	58,84	79,51
—	0,1066	0,3084	0,424	49,51	66.90
—	0,1768	0,5114	0,760	45,81	61,90
—	0,3154	0,9124	1,444	43.01	58,12
—	0,5893	1,7048	2,845	40,79	55,12

L. f. t.: 1,551; 1,539.

Solvente	Ac. propionico	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
14,631	0,0752	0,5139	0,856	40,86	55,22
—	0,1036	0,7081	1,224	39,38	53,11
—	0,1330	0,9090	1,588	39,00	52.70
—	0,1807	1,2350	2,203	38,16	51.56

L. f. t.: 2,435; 2,410; 2,400.

4. — *Acido butirrico:* $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO_2H = 88$.

L'acido puro del commercio fu anch'esso purificato lasciandolo per 5 giorni a contatto con P_2O_5, e poi distillando frazionatamente. Punto d'ebollizione 162°,4 alla pressione di mm. 750 di Hg (16°). Nella 1ª serie si usò solvente quasi assoluto; nella 2ª solvente a 0°,3 dall'apice; ma è notevole che, a differenza dei tre acidi precedenti, i risultati delle due serie sono del tutto concordanti:

Solvente	Ac. butirrico	Conc.	Abb. term.	M	% di M
32,722	0,0418	0.1277	0,173	50,26	57,1
—	0,0973	0,2973	0,415	48,77	55,36
—	0,1788	0,5464	0,781	47,63	54,06
—	0,3197	0,9770	1,441	46,15	52,39
—	0,5999	1,8333	2,783	44,84	50,90

L. f. t.: 1,569; 1,567. Contrariamente ai due casi precedenti questa soluzione si conserva a p. c. quasi del tutto inalterato ripetendone la determinazione.

Solvente	Ac. butirrico	Conc.	Abb. term.	M	% di M
29,510	0,0425	0,1440	0,192	51,07	58,0
—	0,0991	0,3358	0,469	48,74	55,32
—	0,1710	0,5795	0,832	47,41	53,81
—	0,3134	1,0620	1,532	47,19	53,55
—	0,5564	1,8855	2,775	46,25	52,50

5. — *Acido monocloroacetico:* $CH_2Cl . COOH = 94,5$.

il prodotto puro del commercio venne distillato e poi cristallizzato due volte, tenendo le porzioni meno fusibili. P. c. 185° costante. Fu polverizzato e conservato in essiccatore a vuoto su H_2SO_4 quasi assoluto. S'impiegò nella 1ª serie solvente all'apice, e nella 2ª a 0°,2 al di sotto. I risultati delle due serie riuscirono concordanti tra loro, e quasi costanti alle diverse concentrazioni. Si nota solo con l'aumento di queste un piccolo incremento nei valori di M.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
14,777	0,0850	0,5752	0,678	57,74	61,10
—	0,1440	0,9744	1,160	57,17	60,49
—	0,2043	1,3825	1,645	57,20	60,52
—	0,3538	2,3942	2,787	58,47	61,87

L. f. t.: 2,073; 2,060; 2,045.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
31,726	0,2299	0,7246	0,870	56,70	60,0
—	0,3492	1,1007	1,318	56,84	60,15
—	0,5330	1,6800	2.001	57,15	60,48
—	0,7917	2.4954	2,948	57,62	60,97

L. f. t.: 1,272; 1,279.

6. — *Acido dicloroacetico:* $CHCl_2 . CO_2H = 129$.

L'acido puro del commercio venne distillato, raccogliendo la porzione passata a 190° alla pressione di 741 mm. di Hg. Si usò nella 1ª serie solvente all'apice e nella 2ª a 0,2° da esso. I risultati non sono concordanti nè per valore nè per andamento. Difatti nella 1ª serie vanno aumentando notevolmente col crescere della concentrazione; nella 2ª si possono ritenere quasi costanti alle diverse concentrazioni, pur essendo queste comprese tra limiti abbastanza larghi.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
18,439	0,0782	0.4241	0,297	97,2	75,4
—	0,1794	0,9729	0,644	102,8	79,7
—	0,3060	1,6595	1,050	107.5	83.3
—	0,5626	3,0511	1,825	113.8	88,2

L. f. t.: 3,023; 3,020.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
28,787	0,1376	0,4786	0,309	105:3	81.63
—	0,2358	0,8191	0,533	104.6	81,09
—	0,3333	1,1578	0,756	104,2	80,81
—	0,9676	3,3613	2.038	102.4	79,37

L. f. t.: 2,175; 2,163.

7. — *Acido tricloroacetico:* $CCl_3 . CO_2H = 163,5$.

Il prodotto puro del commercio venne distillato, raccogliendo la frazione passata a 143° alla pressione di mm. 740 di Hg. Questa frazione venne fatta solidificare parzialmente, con decantazione della parte rimasta fusa, poi polverizzata e messa su ac. solforico assoluto in essiccatore. La prima delle due serie venne eseguita con solvente all'apice, la seconda con acido corretto a 0°,2.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
28,055	0,2704	0,9638	0,402	163,3	99,82
—	0,5241	1,8681	0.754	168.7	103.2

L. f. t.: 3,281; 3,281.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
28,847	0,3980	1,3797	0,602	156.0	95,42
—	0,7515	2,6051	1.096	161,8	98,95

L. f. t,: 3,140: 3,127.

8. — *Acido benzoico:* $C_6H_5 . CO_2H = 122$.

Venne cristallizzato 3 volte dall'acqua in presenza di carbone animale, poi essiccato prima all'aria, quindi su H_2SO_4 ed infine su P_2O_5 in essiccatore a vuoto. Era bianco e fondeva a 122°. Fu impiegato solvente all'apice nella 1ª serie e corretto a 0°,2 al di sotto di esso nella 2ª.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
15,094	0,0299	0,1988	0,169	80,07	65,55
—	0,0644	0,4267	0,381	76,23	62,48
—	0,1270	0,8416	0,809	70,81	58,04
—	0.2392	1,5851	1.583	68,16	55,86

L. f. t. : 3,257 ; 3,250 ; 3,248.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
32,673	0,0977	0,2990	0,289	70,43	57,73
—	0.2380	0,7284	0,738	67,19	55,07
—	0,3761	1,1511	1,202	65,19	53,44
—	0,5357	1,6396	1,713	65,15	53,40
—	0,7248	2,2183	2,355	64,12	52,68

L. f. t. : 1,855 ; 1,865.

9. — *Acido p-toluico:* $CH_3C_6H_4 . CO_2H = 136,1$.

Il prodotto puro del commercio venne cristallizzato da una miscela di acqua ed alcool, essiccato all'aria e poi lasciato molti giorni su P_2O_5 e paraffina in essiccatore a vuoto. Fondeva a 177°-178°. Delle due serie la 1ª fu eseguita con acido quasi all'apice, perciò le prime tre determinazioni hanno dato valori molto elevati. A partire dalla 4ª determinazione i valori di questa serie coincidono con quelli molto regolari della 2ª, ottenuti con solvente riuscito un pò più corretto del solito, cioè a 0°,3 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
29,323	0,0430	0,1466	0,114	87,56	64,33
—	0,1151	0,3925	0,340	78,58	57,74
—	0,1756	0,5988	0,533	76,48	56,19
—	0,3322	1,1329	1,072	71,94	52,85
—	0,5178	1,7658	1,724	69,72	51,23

L. f. t.: 2,705; 2,710; 2,710.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
28,774	0,0377	0,1310	0,125	71,33	52,41
—	0,1047	0.3638	0,352	70,35	51,70
—	0,1518	0,5275	0,514	69,85	51,32
—	0,2624	0,9119	0.895	69,35	50,96
—	0,5620	1,9532	1,965	67,66	49,71

L. f. t.: 2,080; 2,070; 2,055.

10. — *Acido o-clorobenzoico:* $C_6H_4Cl \cdot CO_2H = 156,5$.

Il prodotto del commercio venne cristallizzato due volte dall'acqua, lasciato asciugare prima all'aria, per un giorno, poi su H_2SO_4 nel vuoto, in fine venne polverizzato e messo su P_2O_5 in essiccatore a vuoto. Fondeva a 139°. Si usò solvente a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
27.467	0,0895	0,3258	0,243	91,27	58,32
—	0,1659	0,6040	0,473	86,92	55,54
—	0,2574	0,9371	0,743	85,86	54,86
—	0,4696	1,7097	1,409	82,60	52,77

L. f. t.: 2.827; 2,817; 2,812.

11. — *Acido m-clorobenzoico:* $C_6H_4Cl \cdot CO_2H = 156,5$.

Il prodotto del commercio venne cristallizzato due volte da una miscela di acqua ed alcool, poi essiccato in modo analogo al precedente, mettendo accanto a P_2O_5 della paraffina. Fondeva a 154°. Si usò solvente pure esso a 0°,2 dall'apice:

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
27,951	0,1519	0,5435	0,421	87,87	56,15
—	0,2811	1,0057	0,789	86,75	55,44
—	0,4296	1,5370	1,216	86,04	54,98
—	0,6448	2,3069	1,835	85,58	54,68

L. f. t.: 2,403; 2,400.

12. — *Acido p-clorobenzoico:* $C_6H_4Cl . CO_2H$ = 156,5.

Il prodotto del commercio fu cristallizzato due volte dall'alcool diluito con un po' d'acqua, poi essiccato come il precedente. Fondeva a 233°. Anche per questo terzo isomero il solvente usato cristallizzava a 0°,2 dall'apice:

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
29,025	0,1333	0,4592	0,354	88,31	56,43
—	0,2279	0,7852	0,620	86,20	55,08
—	0,3552	1,2238	0,960	86,77	55,45
—	0,7885	2,7166	2,200	84,05	53,71

L. f. t.: 2,030; 2,027; 2,028.

13. — *Acido o-nitrobenzoico:* $C_6H_4 . NO_2 . CO_2H$ = 167.

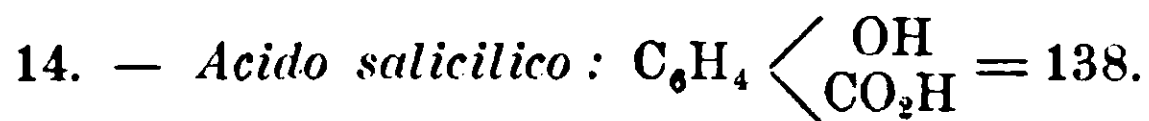
Il prodotto venne cristallizzato due volte dall'acqua, la prima in presenza di carbone animale. Fu essiccato all'aria, poi messo su H_2SO_4 nel vuoto, infine polverizzato e conservato su P_2O_5 in essiccaiore a vuoto, Nella 2ª serie prima d'impiegarlo venne riscaldato alla stufa a 100° per quattro ore ed usato subito dopo il raffreddamento. Era bianco, p. f. 147°. La soluzione acquosa è incolora; invece quella solforica è gialla tanto più quanto maggiore è la concentrazione. Le due serie furono eseguite con solvente a 0°,2 dall'apice:

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
29,418	0.0612	0,2080	0,145	97,66	58,48
—	0,1458	0,4956	0,343	98,36	58,90
—	0,2551	0,8672	0,606	97,41	58,33
—	0,5909	2,0086	1,395	98,01	58,69

L. f. t.: 2,859; 2,851; 2,850.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
27,377	0,1029	0,3759	0,251	101,9	61,04
—	0,1969	0,7192	0,490	99,92	59,83
—	0,3370	1,2310	0,839	99,87	59.80
—	0,5769	2,1073	1,439	99,68	59.69

L. f. t.: 2,810; 2,809; 2.812.

14. — *Acido salicilico:* $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix} \right. = 138$.

Fu purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua ed essiccato prima all'aria e poi in essiccatore a vuoto su P_2O_5 per più giorni. Aghi bianchi finissimi, p. f. 166⁰. Le soluzioni solforiche sono un pò fluorescenti e si sono compiute con alquanta lentezza dalla 3ª in poi. Di queste due serie la 1ª fu eseguita con solvente quasi assoluto e la 2ª con solvente corretto a 0⁰,3 dall'apice. Ma in tutti e due i casi la prima determinazione diede valori eccezionalmente elevati.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
29,283	0,0796	0,2718	0,275	67,29	48,76
—	0,1700	0,5805	0,673	58,72	42,55
—	0,3164	1,0805	1,269	57.96	42,00
—	0,5670	1,9263	2,435	54,13	39,22
—	0,7609	2,5985	3,269	54,09	39.20
L. f. t.: 1,166; 1,120; 1.083.					
29,239	0,0716	0,2449	0,249	66,94	48,50
—	0,2294	0,7846	0,856	62,39	45,21
—	0,3640	1,2449	1,399	60,57	43,89
—	0,4915	1,6810	1,933	59,19	42,89
—	0,7596	2,5979	3,046	58,06	42,07

L. f. t.: 1,022; 0,981; 0,941; 0,912. Degno di nota è nelle due serie questo rapido abbassamento di L. f. t. e dei valori di M con la concentrazione, da esso evidentemente provocati.

II.

Acidi bicarbossilici.

Anche di qnesti acidi potemmo studiare numerosi termini saturi e non saturi, della serie grassa e di quella aromatica.

1. — *Acido ossalico anidro:* $(CO_2H)_2 = 90$.

Si scioglie lentamente nell'acido solforico. Alla 2ª aggiunta p. es. la soluzione avvenne in 10°. Solvente all'apice nella prima serie ed a 0°,2 nella seconda.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
29,875	0,0451	0,1509	0,139	73,93	82,1
—	0,1368	0,4579	0,405	76,99	85,5
—	0,3646	1,2204	1,081	76,88	85,4
15,476	0,0366	0,2364	0,238	67,62	75,1
—	0,0881	0,5691	0,540	71,73	79,7
—	0,1364	0,8811	0,822	72,96	81,0
—	0,1992	1,2868	1,175	74,54	82,8

2. — *Acido malonico:* $CH_2(CO_2H_2) = 104$.

Il prodotto del commercio venne cristallizzato da acqua, essiccato prima all'aria per un giorno, poi polverizzato e messo in essiccatore a vuoto dapprima su H_2SO_4 poi su P_2O_5. Fondeva a 132°. Il solvente della 1ª serie fondeva quasi all'apice, quella della 2ª serie a 0°,2 da esso.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	$^0/_0$ di M
28,502	0,0834	0,2926	0,322	61,85	59,47
—	0,1841	0,6458	0,742	59,25	56,97
—	0,3602	1,2636	1,506	57,11	54,92
—	0,5605	1,9664	2,369	56,50	54,33
27,890	0,1233	0,4421	0,522	57,65	55,43
—	0,2053	0,7361	0,884	56,67	54,50
—	0,3147	1,1284	1,372	55,98	53,83
—	0,4397	1,5407	1,921	54,49	52,49
—	0,6468	2,2663	2,842	54,28	52,19

L. f. t.: 1,181 ; 1,169.

3. — *Acido succinico :* $(CH_2CO_2H)_2 = 118$.

Il prodotto venne cristallizzato dall' acqua, essiccato per un giorno all'aria, poi su H_2SO_4 nel vuoto, polverizzato e conservato su P_2O_5. Fondeva a 184°. Si scioglie in H_2SO_4 alquanto difficilmente. Nella prima serie fu impiegato solvente all'apice, nella seconda solvente a 0°,4 da esso.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	$^0/_0$ di M
15,290	0,0544	0,3557	0,445	54,4	46,1
—	0,1054	0,6982	0,891	53,3	45,2
—	0,2048	1,3394	1,750	52,1	44,1
—	0,3824	2,5009	3,241	52,0	44,5

L. f. t.: 0,851 ; 0,861 ; 0,863 ; 0,865.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	$^0/_0$ di M
26,945	0,0612	0,2271	0,288	53,68	45,49
—	0,1633	0,6060	0,816	50.56	42,84
—	0,2635	0,9779	1,308	50,89	43,13
—	0,4563	1,6934	2,229	51,71	43,83
—	0,6869	2,5492	3,348	51,83	43,92

L. f. t.: 1,052 ; 1,058. Gli abbassamenti di una medesima concentrazione, come si vede, vanno diminuendo col tempo e il peso molecolare, all'opposto dell'ordinario, tende a restare costante o leggermente salire, come si vedrà meglio in alcuni dei termini seguenti.

4. — *Acido metilsuccinico:* $CO_2H . CH(CH_3)CH_2CO_2H = 132$.

Il prodotto del commercio venne cristallizzato dall'acqua ed essiccato, come gli altri, prima all'aria, poi su H_2SO_4 e su P_2O_5 dopo averlo polverizzato. Fondeva a 114°. Si discioglie abbastanza facilmente in H_2SO_4. Solvente a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
27.316	0,0659	0,2412	0,283	58,01	43,94
—	0,1600	0,5857	0,708	56,31	42,66
—	0,2822	1,0331	1,246	56,44	42,76
—	0,4158	1,5222	1,827	56,71	42,96
—	0,7016	2,5685	3,056	57,21	43,34

L. f. t.: 1,202: 1,209; 1,206. Anche in questo caso si è ripetuto ciò che abbiamo osservato con l'acido precedente sia per le letture testimoni che per i valori di M col crescere della concentrazione.

5. — *Acido clorossuccinico:* $CO_2H . CHCl . CH_2 . CO_2H = 152,5$.

Il prodotto puro commerciale venne ricristallizzato dall'etere ed essiccato su H_2SO_4 e poi su P_2O_5 e paraffina. Fondeva a 152°. Si scioglie abbastanza facilmente. Solvente a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,703	0,1703	0,5933	0,526	75,03	49,20
—	0,3095	1,0896	0,960	76,46	50,14
—	0,4698	1,6368	1,433	77,75	50,98
—	0,9731	3,3902	2,932	78,71	51,61

L. f. t.: 1,303; 1,300; 1,300. Comportamento come sopra.

6. — *Acido glutarico:* $CH_2(CH_2CO_2H)_2 = 132$.

Il prodotto puro commerciale venne cristallizzato due volte dall'etere, seccato all'aria, poi nel vuoto su paraffina e P_2O_5. Fondeva a 98°. Si scioglie in H_2SO_4 più facilmente del precedente. Null'ultima determinazione si nota sviluppo di bollicine di gas e nelle letture

successive, immediatamente fatte, abbassamento continuo nel p. c. (0°,720; 0°,708; 0°,700). Solvente a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,163	0,1143	0,4058	0,524	52,71	39,93
—	0,2146	0,7620	1,000	51,87	39,30
—	0,4438	1,5758	2,095	51,20	38,79
—	0,6076	2,1574	2,833	51,84	39,27
—	0,7458	2,6481	3,538	50,95	38,60

L. f. t.: 0,720; 0,708; 0,700.

7. — *Acido suberico:* $C_6H_{12}(COOH)_2 = 174,1$.

Il prodotto puro del commercio venne cristallizzato 2 volte dall'acqua, poi seccato all'aria, su H_2SO_4 e dopo polverizzazione su P_2O_5 come i precedenti. Fondeva a 140°. Si scioglie in H_2SO_4 abbastanza facilmente. Solvente a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,149	0,0639	0,2270	0,223	69,29	39,8
—	0,1179	0,4188	0,432	65,99	37,9
—	0,2330	0,8277	0,867	64,98	37,3
—	0,6417	2,2796	2,441	63,97	36,7

L. f. t.: 1,810; 1,808.

8. — *Acido sebacico:* $C_8H_{16}(CO_2H)_2 = 202,2$.

Il prodotto puro del commercio fu ulteriormente purificato come il precedente. Fondeva a 133°. Si scioglie pure facilmente in H_2SO_4. Solvente a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
27,451	0,0405	0,1475	0,131	76,64	37,9
—	0,1086	0,3956	0,343	78,50	38,8
—	0,1733	0,6313	0,564	76,19	37,7
—	0,3351	1,2207	1,120	74,19	36,7
—	0,5878	2.1412	2,005	72,70	35,9

L. f. t.: 2,239; 2,242; 2,240; 2,237.

9. — *Acido maleico*: $(CH \cdot CO_2H)_2 = 116$.

Il prodotto puro del commercio fu cristallizzato dall'acqua e seccato come gli altri. Fondeva a 130°,5. Si scioglie in H_2SO_4 un po' difficilmente. La prima serie fu eseguita con solvente all'apice e perciò la prima determinazione è anche qui irregolarmente più elevata; la seconda serie fu eseguita con solvente corretto a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
29,044	0,0643	0,2214	0,264	57,1	49,2
—	0,1406	0,4841	0,610	54,0	46,6
—	0,3855	1,3273	1,664	54,3	46,8
—	0,7369	2,5371	3,152	54,8	47,2
29,494	0,1312	0,4448	0,569	53,2	45,8
—	0,2925	0,9940	1,252	53,9	46,5
—	0,4870	1,6512	1.920	58,5	50,5

L. f. t. della prima serie; 1,280; 1,270; 1,229. Degno di nota questo forte abbassamento nella terza lettura, che indica che la soluzione si va alterando rapidamente.

10. — *Acido fumarico*: $(CH \cdot CO_2H)_2 = 116$.

Il prodotto puro del commercio fu cristallizzato due volte dall'acqua ed essiccato come gli altri. Si sciolse difficilmente in H_2SO_4. Le determinazioni furono eseguite per la prima serie in acido all'apice, e la seconda in acido a 0°,2 da esso.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
14,743	0,0772	0,5237	0,622	57,31	49,40
—	0,1148	0,7788	0,923	57,54	49,6
—	0,1488	1,0085	1,185	57,93	49,9
L. f. t.: 3,625; 3,619,					
29,440	0,0643	0,2184	0,257	57,8	49,9
—	0,1565	0,5316	0,618	58,5	50,5
—	0,3417	1,1607	1,290	61,2	52,8

L. f. t.: 2,978; 2,979.

11. — *Acido o-ftalico:* $C_6H_4(CO_2H)_2 = 166$.

Il prodotto puro del commercio venne cristallizzato due volte da acqua ed alcool, lasciato per una settimana in essiccatore a vuoto su P_2O_5 e paraffina. Fondeva a 195°. Si scioglie in H_2SO_4 un po' lentamente e la soluzione è alquanto fluorescente. Solvente nella prima serie all'apice e nella seconda a 0°,2 da esso.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
14,703	0,0531	0,3612	0.298	82,50	49,70
—	0,1076	0,7319	0,613	81,27	48,96
—	0,2268	1,5428	1,303	80,59	48,6
—	0,4220	2,8707	2,503	78.07	47,0

L. f. t.: 2,365; 2,371; 2,359.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,742	0,1055	0,3670	0,315	79,32	47,78
—	0,2281	0,7936	0,697	77.50	46,69
—	0,3610	1,2559	1,104	77,44	46.65
—	0,9446	3,2864	2,910	76,88	46,31

L. f. t.: 1,333; 1,322; 1,323.

12. — *Acido isoftalico:* $C_6H_4(CO_2H)_2 = 166$.

Il prodotto puro del commercio fu purificato per cristallizzazione dall'acqua e disseccato come il precedente. Riscaldato sino a 300° non fondeva ancora. La soluzione solforica è leggermente fluorescente in giallo-arancio. Solvente nella prima serie all'apice e nella seconda a 0°,4 da esso.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
15,222	0,0572	0,3758	0,341	75,01	45,18
—	0,0860	0,5650	0,530	72,56	43,71
—	0,1324	0,8699	0,818	72,38	43,60
—	0,2205	1,4487	1.366	72,19	43,48

L. f. t.: 3,464; 3,463; 3,464.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
29,094	0,0590	0,2028	0,193	71,52	43,08
—	0,1486	0,5108	0,484	71,83	43,27
—	0,2475	0,8507	0,816	70,97	42,65
—	0,5800	1,9935	1,847	73.47	44,26

L. f. t.; 2,397 ; 5.409 ; 2,411.

13. — *Acido tereftalico:* $C_6H_4(CO_2H)_2 = 166$.

Il prodotto puro del commercio fu purificato e disseccato come il precedente. Non fondeva nemmeno esso ancora a 300°. La soluzione solforica si compie un po' più difficilmente che per l'isoftalico e quando è un po' concentrata è fluorescente. Solvente corretto a 0°,2 dall'apice.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,700	0,0855	0,2979	0,268	75.67	45,58
—	0,1852	0,6453	0,577	76,12	45,86
—	0,2831	0,9864	0,879	76,39	46,02
—	0,5849	2,0380	1,783	77,80	46,87

L. f. t.: 2,436; 2,435; 2,435.

III.

Acidi non carbossilici.

Sono pochi quelli che si possono ottenere facilmente puri allo stato libero. Di qualcuno ce ne occuperemo in note separate per la importanza che il loro studio presenta, e più specialmente degli acidi pirosolforico e nitrico.

Non abbiamo creduto poi che si potesse essere senz'altro autorizzati a ricavare il comportamento degli acidi da quello dei loro sali, deducendone il valore del solfato acido che si forma in soluzione solforica. Circa dieci anni addietro [1], uno di noi (G. Oddo) richiamò

[1] Gazz. chim. ital., *37*, I. **88** (1907).

l'attenzione sul fatto che mentre gl'idracidi degli alogeni ed i loro sali alcalini si mostrano in soluzione acquosa diluita fortemente ionizzati, lo sono pochissimo invece alcuni acidi ossigenati e molto i loro sali, quanto il cloruro sodico.

Attribuì questa notevole differenza di comportamento a diversità di costituzione tra le due serie di prodotti ; ed ammise per gli acidi poco o quasi affatto dissociati la struttura mesoidrica, e per i sali quella prevalentemente ossidrilica. Com'è noto, questo nuovo concetto è stato accettato da molti, pur sotto fittizio modo diverso di rappresentarlo graficamente, usato più specialmente da chimici tedeschi con lo scopo evidente di appropriarsene la priorità.

Rimandiamo perciò lo studio di questa importante nuova questione in apposito lavoro, nel quale, principalmente piglleremo in esame il comportamento dei sali di quegli acidi carbossilici poco ionizzati in acqua di cui abbiamo descritto ora il comportamento allo stato libero in soluzione solforica.

CONCLUSIONI.

1. Riportiamo nel seguente elenco tutti i risultati ottenuti da noi usando solvente sia al suo apice di congelamento o quasi. sia corretto a 0°,2 al di sotto, e sempre nella discesa acquosa.

Poichè alcuni di questi acidi erano stati studiati da Hantzsch (1). ne riportiamo accanto i risultati per facilitarne il confronto.

(1) Zeits. phys. Ch., *61*, 257 e *62*, 626 (1908) ; *65*, 47 e *68*, 204 (1909).

ACIDI MONOCARBOSSILICI.

Acido disciolto	ODDO e CASALINO				HANTZSCH	
	Solvente all'apice		Solvente a 0°2 sotto l'apice		% M	Conc.
	% M	Conc.	% M	Conc.		
Formico	86,7—76,5	0,43—1,28	61,1—57,2	0,27—0,93	—	—
Acetico	74,2—61,6	0,05—0,62	67,8—62,1	0,20—0,59	72-69	0,15—0,22
Propionico	79,5—58,1	0,15—0,91	55,2—51,6	0,51—1,23	—	—
n-Butirrico	57,1—52,4	0,13—0,98	58,0—53,5	0,14—1,06	—	—
Monocloroacetico	61,1—61 9	0,57—2,38	60,0—61,0	0,72—2,50	66,5—66,0	0,39—1,37
Dicloracetico	75,4—88,2	0,42—3,05	81,6—79,4	0,48—3,36	87—86	0,26—1,15
Tricloracetico	99,8—103,2	0,96—2,81	96,0—98,9	0,42—2,60	103—100	1,13—2,17
Benzoico	65,5-55,8	0,26—1,58	57,7—53,4	0,30—1,64	60—57	0,13—0,47
p-Toluico	64,3—52,8	0,15—1,13	52,4—50,9	0,13—1,91	—	0,24—1,15
o-Clorobenzoico	—	—	58,3—52,7	0,32—1,71	—	—
m- »	—	—	56,1—54,7	0,54—2,31	—	—
p- »	—	—	56,4—53,7	0,46—2,72	— (1)	—
o-Nitrobenzoico	—	—	58,5—58,7	0,21—2,01	—	—
			61,0—59,7	0,37—2,11	—	—
Salicilico	48,7—39,2	0,27—1,92	48,5—42,9	0,24—1,68	—	—

(1) Hantzsch studiò invece il p-bromobenzoico ed ottenne costantemente 56 % di M.

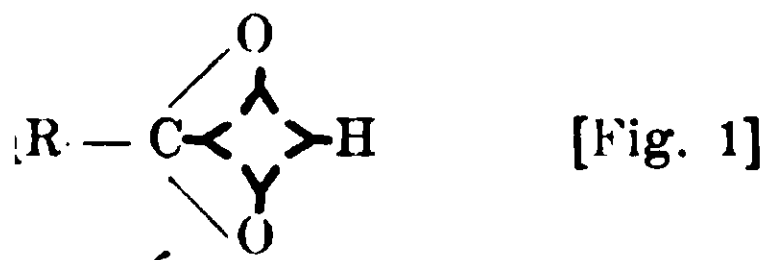
ACIDI BICARBOSSILICI.

Acido disciolto	ODDO e CASALINO				HANTZSCH	
	Solvente all'apice		Solvente a 0°2 sotto l'apice			
	% M	Conc.	% M	Conc.	% M	Conc.
Ossalico anidro	82,1—85,4	0,15—1,22	75,1—82,8	0,24—1,29	102—100 (¹)	0,08—0,32
Malonico	59,5—54,3	0,29—1,97	55,4—52,5	0,44—1,54	74—63	0,26—0,87
Monocloro succinico	—	—	49,2—51,6	0,59—3,39	—	—
Succinico	46,1—44,5	0,36—2,50	45,5—43,8	0,23—1,69	53—50	0,23—0,75
Metilsuccinico	—	—	43,9—42,9	0,24—1,52	—	—
Glutarico	—	—	39,9—39,2	0,40—2,16	—	—
Snberico	—	—	39,8—36,7	0,23—2,28	—	—
Sebacico	—	—	37,9—36,7	0,15—1,22	—	—
Maleico	49,2—47,2	0,22—2,54	45,8—50,5	0,44—1,65	52—51	0,45—0,90
Fumarico	49,4—49,9	0,52—1,01	49,9—52,8	0,22—1,16	66--64	0,16—0,54
					69—66	0,24—0,54
o-Ftalico	49,7—47,0	0,36--2,87	47,8—46,3	0,37- 3,29	51—49	0,22—0,63
Isoftalico	45,2—43,5	0,37—1,45	43,1—44,3	0,20—1,99	72	0,096
Tereftalico	—	—	45,6—46,9	0,30—2,04	—	—

(¹) Vedi nota a pagina precedente.

2. Queste tavole dimostrano che i risultati in ac. solforico all'apice sono spesso superiori a quelli in solvente a $0^0,2$ in discesa acquosa; ma tendono verso un limite comune. Per gli acidi monocarbossilici possiamo assumere come tale il comportamento dell'ac. n-butirrico, che nelle due qualità di solvente dà valori quasi uguali, cioè rispettivamente 57,1-52,4 e 58,0-53,5 $^0/_0$ di M.

Si può quindi ritenere che anche questi acidi in soluzione solforica formano sali di ossonio dissociati; e poichè il numero di ioni che danno è presso a poco uguale a quello degli eteri, trova anche in queste esperienze conferma l'ipotesi suaccennata di Oddo che al carbossile degli acidi poco ionizzati in acqua spetti la formola mesoidrica seguente (l. c.):

```
        O
       / ⅄
R — C<     >H        [Fig. 1]
       \ Y
        O
```

la quale, come si vede, ne fa dei veri eteri. Ma dei due atomi d'ossigeno solo uno si presenta salificabile, fatto che abbiamo riscontrato anche nelle altre classi di corpi finora studiate.

Se questo si può ammettere in senso generale, ciascun acido presenta poi delle peculiarità speciali che servono a caratterizzarlo.

Prima di pigliare queste in esame faremo osservare che i risultati di Hantzsch sulla metà circa di acidi che egli studiò rispetto a questi nostri, si avvicinano in genere di più a quelli da noi ottenuti con l'acido all'apice, senza mai coincidere con essi; parecchi anzi sono molti diversi per errori sperimentali troppo evidenti,

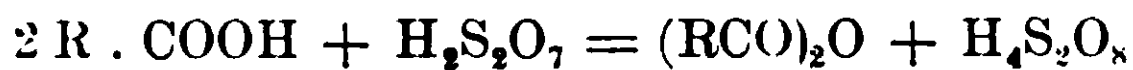
Sono più elevati dei nostri, con alcuni termini di molto ed irregolarmente, come vedremo appresso, negli acidi mono- bi- e tricloroacetico, ossalico, malonico e succinico. Nell'acido benzoico crescono di molto con la concentrazione; mentre noi trovammo il contrario, come in tutti gli acidi non sostituiti. Nell'ac. fumarico danno 66-64 $^0/_0$ M e nel maleico invece 52-51, che farebbero credere ad una notevole differenza di comportamento; mentre noi per tutti e due questi isomeri trovammo valori quasi uguali nelle due qualità di solvente e di poco inferiori a 50, che ci hanno permesso di fissare bene la loro posizione nella serie degli acidi bicarbossilici. Altrettanto

è da dire per gli acidi isoftalico ed o-ftalico, col quale errore è sfuggito all'A. l'importanza del comportamento relativo delle posizioni orto, meta e para dei due carbossili, di cui ci occuperemo avanti. Non crediamo quindi di dover prendere più oltre in considerazione ricerche di questa natura.

Ritornando ai risultati delle nostre esperienze, noteremo anzitutto che gli acidi formico, acetico e propionico presentano in acido all'apice valori molto più elevati di quelli deil'n-butirrico, che abbiamo assunto come limiti; ed i primi due anche in solvente a 0°,2 al di sotto in discesa acquosa, sebbene di meno.

Questo fatto certamente interessante, ma che potrebbe far perdere le tracce della legge che regola il comportamento generale degli acidi monocarbossilici in questo solvente, si può spiegare in due modi diversi.

Per la prima interpretazione, le ricerche precedenti di uno di noi (Oddo) e Scandola hanno dimostrato che l'acido all'apice si trova in parte dissociato in SO_3 e H_2O, che addizionandosi ad H_2SO_4 danno rispettivamente $H_2S_2O_7$ e H_4SO_5. Di questi due acidi accessori, che vengono a trovarsi nel solvente, $H_2S_2O_7$ potrebbe agire in questi ed altri casi simili determinando più o meno la formazione di anidride:

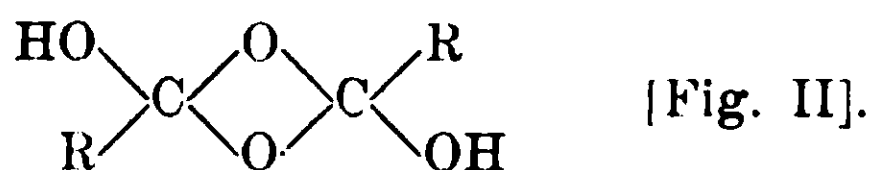
$$2\,R\,.\,COOH + H_2S_2O_7 = (RCO)_2O + H_4S_2O_8$$

Essendo $H_4S_2O_8$ il solvente, pel quaie uno di noi ed Anelli dimostrarono la molecola doppia (l. c.), le percentuali di M della sostanza disciolta computate sulla base della molecola semplice debbono risultare più elevate del sudetto valore limite.

Tale irregolarità deve sparire quando l'accumularsi di H_4SO_5 nella soluzione per azione di massa rende inefficace nell'ac. solforico quella tendenza a dissociarsi, mentre nello stesso tempo ritorna a decomporre le anidridi prima formatesi. Da ciò i valori molto più bassi che si ottengono a più alta concentrazione, e la loro quasi coincidenza che si ha spesso con quelli ottenuti con l'acido a 0°,2 dall'apice per piccolo eccesso di acqua.

Se però le sostanze disciolte non si prestano a tale rapida disidratazione, o altra analoga, anche l'acido all'apice fin dalle prime determinazioni darà abbassamento che varierà in modo regolare

con la concentrazione. Tale sarebbe il caso dell'acido n-butirrico sudetto.

L'altra interpretazione consiste nell'ammettere che le molecole le quali presentano tale comportamento si trovino associate inizialmente in soluzione solforica in complessi polimeri della seguente costituzione :

$$\begin{matrix} HO \\ R \end{matrix} \!\!>\! C \!\begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}\! C \!<\!\! \begin{matrix} R \\ OH \end{matrix} \qquad \text{[Fig. II].}$$

Le esperienze di Cahours, Ramsay e Young [1] e di altri hanno dimostrato difatti che l'ac. acetico contiene alquante molecole associate anche allo stato di vapore; e quelle più recenti di Beckmann in crioscopia hanno confermato che la sua grandezza molecolare è proprio quasi doppio del normale in soluzione benzolica [2].

Queste molecole doppie sebbene diano anch'esse sali di ossonio ionizzati, perchè pure a funzione eterea, faranno aumentare i valori di M in misura proporzionale alla loro presenza, se questi sui dati sperimentali si calcolano per la molecola semplice.

Questi complessi non si mostrano stabili, l'ac. solforico li dissocia in molecole semplici della fig. 1, e più o meno rapidamente ; d'onde dal numero diverso di complessi e dalla velocità di dissociazione il diverso aspetto crioscopico degli acidi corrispondenti in soluzione solforica ; mentre, in soluzione acquosa molto diluita, eccettuato il formico, gli ac. acetico e propionico, com'è noto, si comportano quasi del tutto identicamente al n-butirrico.

Una conferma di questa interpretazione si può trovare nel fatto che ripetendo la determinazione crioscopica dell'ultima concentrazione degli acidi acetico e propionico abbiamo constatato un forte abbassamento (vedasi l. f. t.), in funzione quindi soltanto del tempo; mentre invece ottenemmo risultato quasi del tutto uguale alla prima lettura con l'ac. n-butirrico.

Con la natura delle indagini eseguite non si è in grado di definire se negli acidi sudetti in soluzione solforica si svolga un processo o l'altro, o tutti e due simultaneamente.

(1) Compt. rend., *19* 771 (1884) e Chem. Soc., *49*, 806.
(2) Zeits. phys., Ch., *22*, 610 (1897).

in fine merita attenzione in questi quattro acidi l'alternanza nei valori delle percentuali di M che si riscontra tra i termini ad atomo di carbonio dispari e pari; però nel solvente all'apice sono più alti quelli degli acidi formico e propionico; ed in acido a 0°,2 al di sotto di esso quelli degli acidi acetico e n-butirrico.

Gli ac. benzoico, p-toluico ed i tre clorobenzoici in solvente a 0°.2 presentano curve quasi del tutto uguali a quelle dell'ac. n-butirrico.

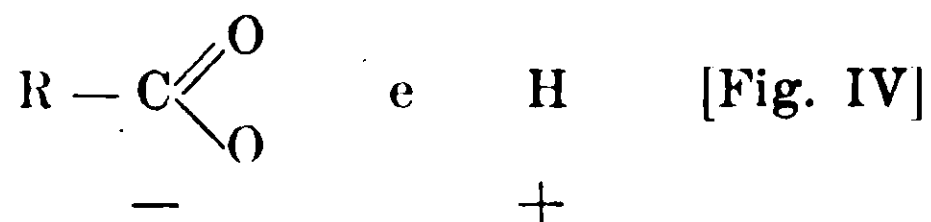
Il valore 49,7 nell'ultima concentrazione dell'ac. p-toluico deve attribuirsi a limitata solfonazione. Valori un po' più elevati danno i primi due, che soli cimentammo in solvente all'apice, per le ragioni generali sudette.

Comportamento diverso da quello preso ora in esame presentano gli acidii cloroacetici. Nelle due qualità di solvente le loro percentuali di M crescono col numero degli atomi di Cl; e crescono pure tutte con la concentrazione sino a superare il 100 % di M nell'acido tricloroacetico. Fa solo limitata eccezione l'ac. dicloroacetico che ha dato 81-79,4.

Il primo fatto è in relazione con la tendenza successivamente maggiore del carbossile di ciascuno di questi tre termini di pigliare invece della struttura mesoidrica sudetta (Fig. 1) quella ossidrilica

$$R - C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix} \qquad \text{[Fig. II]}$$

per l'azione successivamente più perturbatrice che esercita sul nucleo mesoidrico l'introduzione d'ogni atomo di Cl, a cui corrisponde in soluzione acquosa diluita una maggiore ionizzazione in:

$$\underset{-}{R - C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}} \quad \text{e} \quad \underset{+}{H} \qquad \text{[Fig. IV]}$$

e quindi percentuali di M più piccole, o ciò che è lo stesso, maggiore conducibilità elettrica, già messa in rilievo da uno di noi (Oddo) nel sudetto lavoro sulla Mesoidria (l. c.). In soluzione solforica corrisponde invece una diminuzione di formazione di sale di ossonio, per diminuzione di molecole a funzione eterea, e quindi percentuali di M sempre più elevate in rapporto di essa.

Il secondo fatto indica senza dubbio che l'ac. solforico nelle due qualità da noi studiate ionizza questi acidi a struttura ossidrilica in modo del tutto identico all'acqua (fig. IV); però soltanto in soluzione molto diluita, a causa del maggior numero di ioni proprii H che questo solvente contiene rispetto all'acqua, come mostra la sua conducibilità, per cui col crescere della concentrazione avviene rapidamente in ac. solforico la retrogradazione ionica in molecole intere della figura 3 non salificabili, con relativo innalzamento delle percentuali di M. L'ac. dicloroacetico va alterandosi più degli altri due termini nel solvente a 0°,2 dall'apice, come mostra la l, f. t.; da ciò la piccola eccezione che si riscontra nel suo comportamento, accennata sopra. L'ac. tricloroacetico si presta per la determinazione della costante crioscopica, come aveva trovato Hantzsch, ma solo sino a determinate concentrazioni.

Andamento uguale qualitativamente e quasi del tutto quantitativamente all'acido monocloroacetico ha mostrato l'ac. o-nitrobenzoico per ragioni uguali,

L'ac. salicilico evidentemente si altera con rapidità in soluzione, come mostra la l. f. t.

Riepilogando gli acidi monocarbossilici si possono trovare in soluzione solforica nelle medesime quattro forme diverse nelle quali si trovano in soluzione acquosa, rappresentate dalle fig. I, II, III e IV che qui riportiamo per comodità del lettore:

R — C(O)(O)>H   HO(R)>C<(O)(O)>C<(R)(OH)   R — C(=O)OH   R — C(=O)O⁻ , H⁺

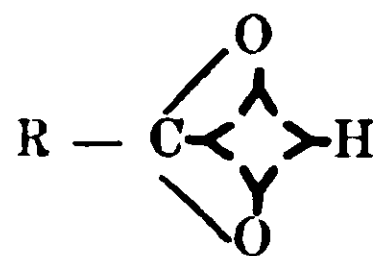
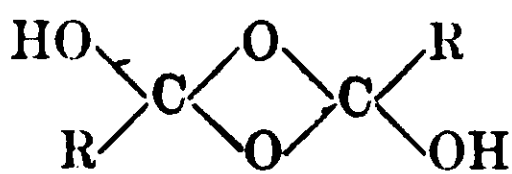
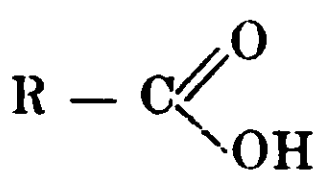
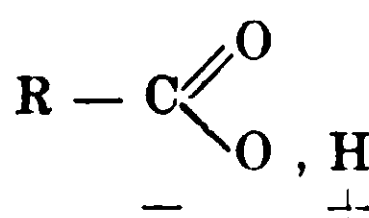



Fig. I.   Fig. II.   Fig. III.   Fig. IV.

Le caratteristiche che per ciascuna di esse abbiamo ricavato sono le seguenti:

Per la fig. I in soluzione solforica formazione di sale di ossonio, dovuta alla funzione eterea data dalla forma mesoidrica, con circa 57-52 % di M. In soluzione acquosa invece molecola quasi intera e scarsa conducibilità elettrica.

Per la fig. II in soluzione solforica formazione di sale di ossonio pure nella funzione eterea; ma questo complesso è instabile e va

dissociandosi per dare sale della fig. I, con $^0/_0$ di M inizialmente $>$ 57, che vanno più o meno presto decrescendo con la concentrazione e col tempo verso il limite dato dalla fig. I. In soluzione acquosa tali molecole risultano dimere specialmente col crescere della concentrazione.

Per la fig. II in soluzione solforica nessuna formazione di sale di ossonio, per mancanza di funzione eterea, e perciò 100 $^0/_0$ di M o influenza aliquota nelle miscele con la fig. I; inoltre ionizzazione secondo la fig. IV nelle soluzioni molto diluite, svelata da valori crescenti di M con la concentrazione, per retrogradazione ionica. In soluzione acquosa tali molecole sono pure ionizzate secondo la fig. IV, danno per sè solo il 50 $^0/_0$ di M e conducono bene l'elettricità.

Le anomalie rispetto a questo quadro generale di comportamento sono dovute in soluzione solforica ad alterazione della molecola per azione del solvente (solfonazione, disidratazione, ossidazione, condensazione). Però per il tempo che dura oramai un'esperienza o anche una serie di determinazioni, questi casi sono più rari di quello che a priori si sarebbe potuto immaginare.

Non meno interessante è il comportamento degli acidi bicarbossilici, di cui abbiamo potuto studiare un numero abbastanza esteso di casi.

L'acido ossalico è quello che dà allo stato anidro $^0/_0$ di M più elevate, che superano 80. Corrispondentemente quei valori crescono con la concentrazione. La struttura mesoidrica, che tenderebbe ad assumere ciascun carbossile, viene quindi notevolmente influenzata dalla presenza dell'altro carbossile anche in soluzione solforica, come uno di noi (Oddo) aveva messo in evidenza per la soluzione acquosa diluita per interpretarne l'elevata conducibilità elettrica.

Man mano che i due carbossili si vanno trovando più distanti nella molecola tendono sempre più a pigliare la forma mesoidrica e quindi a dare sale di ossonio ionizzato per la struttura eterea che questa presenta, evidente nella fig. I; col risultato sperimentale di $^0/_0$ di M sempre più basse, a cui corrisponde in soluzione acquosa conducibilità elettrica pure sempre più scarsa. Contemporaneamente in soluzione solforica per la medesima ragione mesoidrica cessa negli acidi disciolti il potere di ionizzarsi anche in soluzione molto diluita ed i valori invece di crescere con la concentrazione lentamente decrescono.

Pertanto sono essi di poco superiori ancora a 60 $^0|_0$ di M nell'acido malonico; e dal succinico in poi inferiori a questo valore, sebbene sempre di poco, con andamento del tutto regolare in funzione della distanza dei carbossili.

Il doppio legame fa aumentare solo di poco i valori di M; invece gli alchili li fanno diminuire; ma tutti e due di quantità così limitata che pigliano posto nella serie pure in funzione della distanza gli acidi maleico, fumarico e metilsuccinico; ed inoltre anche i tre acidi ftalici, per i quali si ricava da queste nostre determinazioni la dimostrazione interessante che la posizione para avvicina i due carbossili più di quella meta. Si dà così quindi la conferma sperimentale all'ipotesi che nel nucleo benzenico i sei atomi di carbonio tetraedrici debbono trovarsi disposti su due piani, cioè in uno il carbonio 1 e 4, e nell'altro i rimanenti, per cui i vertici 1-4 risultano più vicini di quelli 1-3.

Per mettere in evidenza tutti questi fatti riportiamo di nuovo nelle seguenti tabelle i valori da noi ottenuti, disponendoli però per ordine crescente in $^0|_0$ di M. Ci piace inoltre segnare accanto quelli noti di conducibilità in soluzione acquosa, riportandoli per ordine decrescente di costante di dissociazione K.

Si vedrà così anche che la crioscopia dell'acido solforico assoluto col crioscopo da noi usato ha superato per questi acidi in esattezza il processo elettrolitico. Ne danno la prova le evidenti manchevolezze che presentano i risultati ottenuti con questo:

ACIDI BICARBOSSILICI.

Numero d'ordine	% di M in ac. solforico all'apice	Cost. di dissoc. in acqua a 25° (1)
1	Ac. ossalico anidro 82,1—85,4	Ac. ossalico. . . . ?
2	» malonico. . . 59,5—54,3	» maleico. . . . $1,2.10^{-2}$
3	» o-ftalico. . . 49,7—47,0	» o-ftalico . . . $1,2.10^{-3}$
4	» fumarico. . . 49,4—49,9	» malonico . . . $1,6.10^{-3}$
5	» maleico . . . 49,2—47,2	» fumarico . . . 9.10^{-4}
6	» succinico . . 46,1—44,5	» isoftalico . . . $2,9.10^{-4}$
7	» isoftalico. . . 45,2—45,5	succinico . . . . $6,7.10^{-5}$
	% di M in ac. solf. a 0°,2 dall'apice	
1	Ac. ossalico anidro 75,1—82.8	Ac. ossalico anidro . ?
2	» malonico. . . 55,4—52,5	» maleico. . . . $1,2.10^{-2}$
3	» fumarico. . . 49,9—52,8	» o-ftalico . . . $1,2.10^{-3}$
4	» o-ftalico. . . 47,8—46.3	» malonico . . . $1,6.10^{-3}$
5	» maleico . . . 45,8—50,5	» fumarico . . . 9.10^{-4}
6	» tereftalico . . 45,6—46,9	» isoftalico . . . $2,9.10^{-4}$
7	» succinico . . 45,5—43,9	» tereftalico. . . $1,5.10^{-4}$
8	» metilsuccinico. 43,9—42,3	» metilsuccinico . $8,5.10^{-5}$
9	» isoftalico. . . 43,1—44,3	» succinico . . . $6,7.10^{-5}$
10	» glutarico. . . 39,9—39,2	» glutarico . . . $4,7.10^{-5}$
11	» suberico. . . 39,8—36,7	» sebacico . . . $2,3.10^{-5}$
12	» sebacico . . . 37,9—36,9	» suberico . . . ?

Con l'aiuto di queste tavole, che si potranno completare in avvenire, riuscirà facile definire con una semplice determinazione di peso molecolare in acido solforico, a quale distanza si trovino i due carbossili in un acido biatomico, se cioè esso sia ramificato o no.

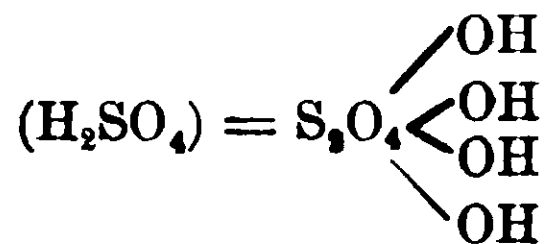
(1) Lunden. Attivitätsmessungen aus schwachen Sauren und Basen. Sammlung Ahrens u. Herz XIV (1908).

Questi rilievi, uniti a quelli ricavati nelle memorie precedenti intorno agli alcooli, agli eteri ed agli ester, fanno sì che l'acido solforico sia col massimo punto di fusione che più specialmente a 0°,2 al di sotto in discesa acquosa, si può annoverare tra i migliori solventi crioscopici, che finora si conoscono, adatti a diagnosticare funzioni e posizioni, quale l'ossicloruro di fosforo, studiato da uno di noi (G. Oddo) e suoi discepoli [1] e la fenilidrazina presa in esame da Bernardo Oddo [2].

Termineremo questa memoria facendo osservare che lo stato attuale delle nostre conoscenze sull'acido solforico assoluto come tale e come solvente ci permettono di spiegare due fatti interessanti che si sono riscontrati nel farne la sua crioscopia.

— Il primo è che quest'acido, pure ionizzando fortemente tutte le sostanze capaci di dar solfati in soluzione (basi azotate, ossigenate o metalliche), fornisce sempre percentuali di molecole che nelle prime concentrazioni più specialmente superano di alquanto il 50 %, senza arrivare al 60, se non sopravvengono fenomeni accessori secondari.

Poichè questo comportamento è d'indole generale, venne ad uno di noi (Oddo) il dubbio che esso fosse insito alla natura del solvente. Da ciò le ricerche da lui compite in collaborazione del Dott. Anelli sull'acido solforico assoluto (l. c.). Avendo dimostrato ch'esso possiede molecola dimera:

$$(H_2SO_4) = S_2O_4\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}$$

l'interpretazione del fenomeno risulta facile.

Difatti quest'acido può fornire quattro serie di sali, di cui i tre di natura acida potrebbero trovarsi in soluzione solforica. Ammettendo che ivi ciascuno vi fosse completamente ionizzato in soluzione diluita, le percentuali di molecole che fornirebbero sono dàte dalla seguente tavola, in cui X rappresenta un metallo o un gruppo ammonico o ossonico, ed I il numero di ioni che si formano:

[1] Gazz. chim. it. *31*, II, 139, 146, 151, 207 (1901); *33*, 427 (1903) *41*, II, 212; e *42*, II, 194.

[2] Gazz. chim. ital.. *43*, II, 263 e 274.

		X	I	$\%$ di $M' = \frac{X.100}{I}$
1	$S_2O_4 \langle {OX \atop (OH)_3}$	1	2	50
2	$S_2O_4 \langle {(OX)_2 \atop (OH)_2}$	2	3	66,6
3	$S_2O_4 \langle {(OX)_3 \atop OH}$	3	4	75
4	$S_2O_4 \equiv (OX)_4$	4	5	80

I risultati sperimentali, essendo di solito cômpresi tra 57-52 $^0|_0$, dimostrano che in soluzione solforica si formano i due sali 1 e 2.

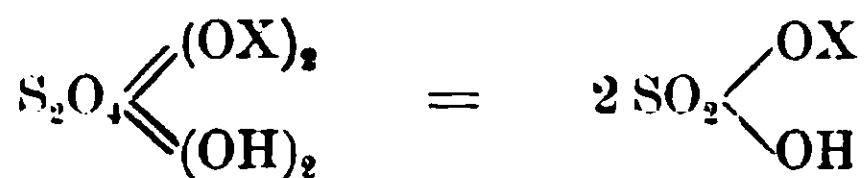
E' questo certamente il risultato più importante che si è ricavato in tutte queste ricerche crioscopiche sull'acido solforico assoluto, perchè fornisce una larga ed inattesa conferma della sudetta formola dimera di quest'acido anche allo stato liquido.

La lunga pratica ci ha dimostrato che le quantità dei due sali acidi che si formano in soluzione solforica possono talvolta variare un poco per una medesima sostanza per condizioni che sperimentalmente non si riesce a fissare. Bastano forse le piccole differenze inevitabili sulla durata delle esperienze.

Ciò abbiamo riscontrato specialmente nelle soluzioni dei solfati metallici. Tali differenze sappiamo ora tra quali limiti al massimo possono oscillare; di solito sono di quantità trascurabili e non si possono imputare ad errori sperimentali.

Fatto analogo era stato constatato con altri solventi; per l'acido acetico p. es., anch'esso prevalentemente dimero, basta leggere i lavori dei primordi della crioscopia e specialmente del 1888.

La formula dimera ci fa spiegare pure perchè quelle percentuali vanno decrescendo con la concentrazione, anche quando non si possa invocare lo stato dimero della sostanza disciolta, contemplato avanti (Fig. II), come sarebbe nel caso dei metalli. Basta ammettere che col crescere della concentrazione avvenga a grado a grado la seguente dissociazione del sale biacido:

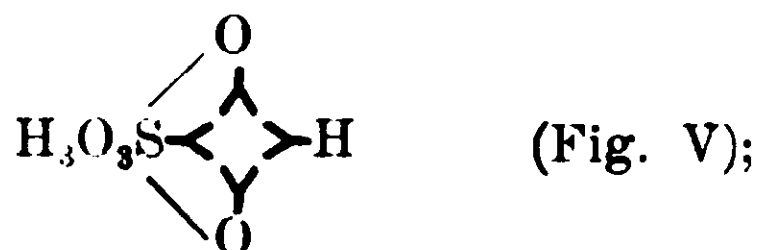
$$S_2O_4 \langle {(OX)_2 \atop (OH)_2} \quad = \quad 2\, SO_2 \langle {OX \atop OH}$$

per cui restando $X = 2$ diventa $I = 4$ e perciò $\frac{X \cdot 100}{I} = 50$.

— L'altro fatto è il comportamento dell'acqua, che in acido solforico dalle soluzioni più diluite sino a quella 4,577 % (con abbassamento di 30°,75) diede ad Oddo e Scandola (l. c.) valori che oscillano poco intorno a 58-59 % di M. Poichè comportamento analogo abbiamo riscontrato in questa memoria negli acidi monocloroacetico ed o-nitrobenzoico, con percentuali di M che pure si avvicinano, è giusto pensare che la causa debba essere della medesima natura.

Completando quanto ebbero a scrivere allora Oddo e Scandola, si può ora afiermare che l'acqua (sostanza dimera H_4O_2, com'ebbe a dimostrarla uno di noi [1]] e l'acido solforico agiscano tra loro distruggendo i loro complessi dimeri:

$$H_4S_2O_8 + H_4O_2 = 2H_4SO_5 .$$

L'acido H_4SO_5 che risulta, presentando il rapporto tra il numero degli atomi di H e quelli di O $<$ 2, per la regola di Oddo [2] assume struttura mesoidrica, che scriveremo nel seguente modo, per fare risultare più evidente l'analogia sudetta:

$$H_3O_3S \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array} H \qquad \text{(Fig. V)};$$

quindi anche l'ossigeno etereo di questo nucleo mesoidrico dà sale di ossonio ionizzato. Ma per la negatività conferita alla molecola dalla presenza del gruppo H_3O_3, che le esperienze dimostrano di quantità quasi uguali a quella data dal Cl all'acido monocloroacetico e dal gruppo NO_2 all'acido o-nitrobenzoico, alcune di quelle molecole debbono pure esse rimanere non salificate, come in quegli altri due acidi, e come per essi debbono elevare la percentuale sino a 58 e mantenerla costante alle diverse concentrazioni.

Perciò la soluzione di acqua in acido solforico deve considerarsi come sale di ossonio dell'acido mesoidrico della Fig. V, contenente però delle molecole di quest'acido non salificate.

Pavia. — Istituto di Chimica generale dell'Università, ottobre 1917.

(1) Gazz. chim. ital., *46*, I. 172 (1916).
(2) Citato lavoro sulla Mesoidria, e Gazz. Chim. Ital., XXXVIII, I, 617 Nota.

Stato delle sostanze in soluzione in acido solforico assoluto.

Nota VII di G. ODDO ed A. CASALINO.

Comportamento delle aldeidi, degli acetoni, dei lattoni e delle anidridi.

Esporremo in questa Nota anzitutto i dati sperimentali ottenuti per queste quattro classi di composti ossigenati, ed alla fine ne ricaveremo le conclusioni.

In queste ricerche impiegammo sempre solvente a 0°,2 dall'apice in discesa acquosa, preparato immediatamente prima dell'esperienza con le cure descritte nella memoria precedente. Facemmo uso del crioscopo Oddo con agitatore elettromagnetico in apparecchio chiuso e calcolammo i risultati impiegando sempre la costante 68,1 trovata da Oddo e Scandola.

1.

Aldeidi.

1. — *Aldeide acetica:* $CH_3COH = 44$.

Data la grande volatilità di questa sostanza pel suo p. e. 22°, abbiamo impiegato paraldeide. I valori ottenuti per il suo peso molecolare, che pure riportiamo (M), mostrano che in soluzione solforica il trimero si è dissociato nella molecola semplice dell'aldeide, alla quale abbiamo riferito le percentuali di M.

La paraldeide fornita come pura dal commercio venne distillata prima su sodio metallico e poi da sola raccogliendo a 123°,5 alla pressione di mm. 757 di H_g. La soluzione dopo la prima determinazione al disgelo venne trovata di colorito giallo alquanto carico, che col crescere della concentrazione tende al rosso cupo.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
27,446	0,0570	0,2077	0,540	26,18	59,47
—	0,1136	0,4143	1,094	25,75	58,51
—	0,1176	0,4225	1,134	25,72	58,43

2. — *Aldeide benzoica:* $C_6H_5COH = 106$.

L'aldeide pura del commercio venne da noi purificata poco prima delle determinazioni mediante il composto bisolfitico e la distillazione a pressione rarefatta. Passò completamente a 81° alla pressione di mm. 35 di Hg. La soluzione solforica è leggermente colorata in giallo.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
26,922	0,0871	0,3235	0,366	60,17	56,76
—	0,1971	0,7321	0,861	57,88	54,60
—	0,3104	1,1530	1,389	56,50	53,30

L. f. t.: 2,188; 2,181; 2,179.

La soluzione versata in acqua si decolora e sviluppa l'odore dell'aldeide benzoica, che la soluzione solforica non possiede affatto.

3. — *Aldeide cinnamica:* $C_6H_5CH : CH . CHO = 132$.

Il prodotto puro del commercio venne da noi purificato come il precedente. La soluzione solforica si colora subito intensamente in rosso vinoso.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,186	0,0891	0,3161	0,328	65,61	49,70
—	0,1960	0,6954	0,700	67,62	51,23
—	0,3199	1,1350	1,180	65,47	49,60
—	0,5164	1,8322	1,966	63,44	48,06

L. f. t.: 2,482; 2,472; 2,463; 2,448.

Anche questa soluzione solforica versata in acqua si decolora e sviluppa l'odore d'aldeide cinnamica.

II.

Acetoni.

4. — *Acetofenone:* $CH_3\text{-}CO\text{-}C_6H_5 = 120$.

Il prodotto puro del commercio venne rettificato per distillazione nel vuoto. La porzione usata passò a 111° e 30 mm. di Hg. La soluzione solforica è di colorito verde limone.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/c di M
29,609	0,0976	0,3296	0,330	67,99	56,66
—	0,1980	0,6687	0,694	65,59	54,66
—	0,2994	1,0112	1,072	64,21	53,51

L. f. t.: 1,525 ; 1,515 ; 1,494.

Dopo due ore la soluzione aveva cambiato completamente colore ed era diventata giallo aranciato.

5. — *Etilfenilchetone:* $C_2H_5 . CO . C_6H_5 = 134$.

Il prodotto puro del commercio venne distillato nel vuoto. Fu raccolto a 120° e 27 mm. di Hg. di pressione. Nelle tre prime concentrazioni la soluzione solforica presenta debole fluorescenza rosea, nell'ultima leggera colorazione giallo arancio. A mostrare come facendo uso del crioscopo Oddo si possano abbastanza bene studiare in soluzione solforica anche sostanze che si alterano alquanto rapidamente, come sono appunto le aldeidi e gli acetoni, diremo che tutta questa serie di determinazioni, compresa quella del solvente, venne eseguita in 31 minuti, non tenendo conto delle ultime due l. f. t.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/o di M
28,592	0,1032	0,3609	0,324	75,83	56,59
—	0,2137	0,7474	0,701	72,58	54,16
—	0,3462	1,2109	1,179	69,91	52,17
—	0,9481	3,3932	3,504	64,43	48,07

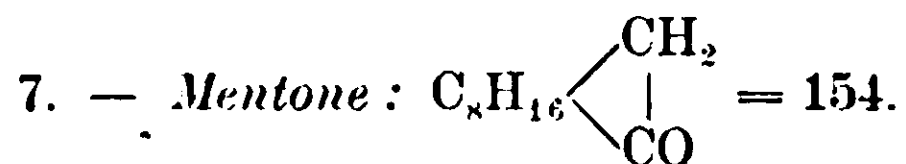
L. f. t.: 0,739 ; 0,728 ; 0,710.

6. — *Benzofenone:* C_6H_5-CO-C_6H_5 = 182.

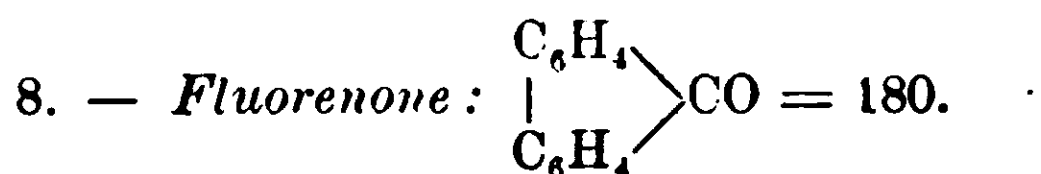
Il prodotto puro del commercio venne frazionato nel vuoto. La parte raccolta passava interamente a 192° con la pressione di 31 mm. Polverizzata, venne conservata in essiccatore nel vuoto su P_2O_5. Fondeva a 49°. Si sciolse in acido solforico alquanto lentamente. La soluzione presenta leggera fluorescenza verde. Tutte le determinazioni, compresa quella del solvente, furono eseguite in 45' escluse le tre ultime L. f. t.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
28,783	0,1615	0,5611	0,385	99,20	54,51
—	0,2878	0,9999	0,715	95,19	52,30
—	0,4118	1,4307	1,053	92,49	50,82
—	0,9328	3,2408	2,564	86,04	47,27

L. f. t. : 1,679 ; 1,683 ; 1,679 ; 1,680.

7. — *Mentone:* $C_8H_{16}\langle{}^{CH_2}_{CO}$ = 154.

Il prodotto puro del commercio venne frazionato nel vuoto, raccogliendo le porzioni medie. che passarono a 112° e 28 mm. di Hg. Le soluzioni solforiche sono colorate in verde tanto più spiccato quanto maggiore è la concentrazione. Il tempo impiegato per tutte le determinazioni, a partire da quella del solvente, ed accettuate sempre le due ultime L. f. t., fu di 30 minuti.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
27,838	0,0840	0,3017	0,234	87,77	57,0
—	0,1918	0,6890	0,570	82,28	53,43
—	0,2996	1,0769	0,904	81,09	52,66
—	0,7058	2,5354	2,239	77,08	50,05

L. f. t. : 1,990 ; 1,982 ; 1,973.

8. — *Fluorenone* : $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CO = 180.$

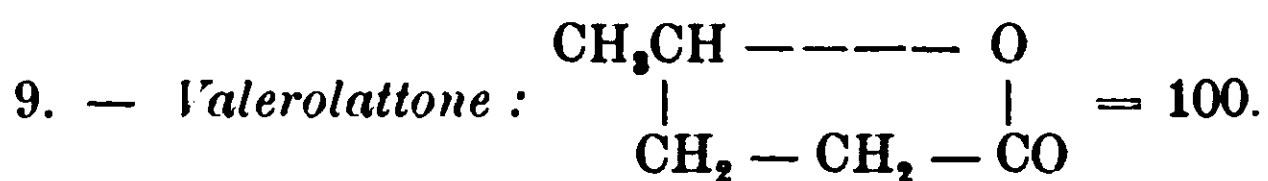
Il prodotto puro del commercio venne cristallizzato due volte da una miscela di acqua ed alcool ed essiccato prima all'aria, poi polverizzato e messo su P_2O_5 e paraffina per 4 giorni. Fondeva a 84°. Versato sul solvente lo colorò istantaneamente in rosso carico violaceo. Alla seconda concentrazione il colorito era così intenso che non si poteva distinguere se la soluzione fosse completa.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,419	0,0343	0,1207	0,088	100,20	56,96
—	0.1194	0,4201	0,293	97,61	54,23
—	0,2260	0,7952	0,564	95,98	53,32
—	0,4797	1,6880	1,232	95,44	53,02

L. f. t.: 2,981; 2,976; 2,977; 2,970. La soluzione versata in acqua e ghiaccio subito dopo le determinazioni diede precipitato giallo p. f. 80°, dell'aspetto di fluorenone inalterato.

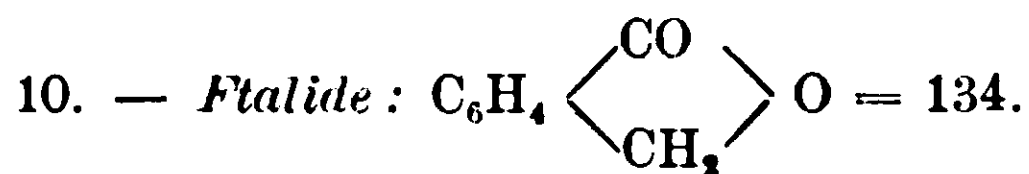
III.

Lattoni.

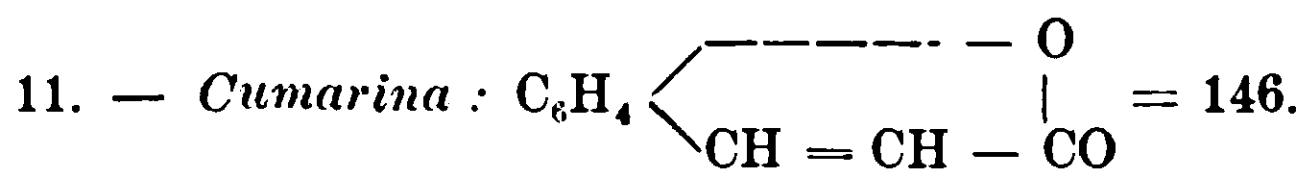
9. — *Valerolattone* : $\begin{matrix} CH_3CH & - & - & O \\ | & & & | \\ CH_2 & - & CH_2 & - CO \end{matrix} = 100.$

Il prodotto puro del commercio venne rettificato nel vuoto. Distillava alla temperatura costante di 125° ed a mm. 55 di Hg. La soluzione in acido solforico è incolora.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
28,455	0,0982	0,3451	0,426	55,14	54,1
—	0,1983	0,6969	0,885	53,60	53,6
—	0,3415	1,2002	1,559	52,40	52,4
—	0,6970	2,4494	3,336	49,98	50,0

L. f. t. : 1,091 ; 1,080 ; 1,068.

$$10. — *Ftalide* : C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CH_2 \end{matrix} \right\rangle O = 134.$$

Il prodotto puro del commercio venne cristallizzato due volte dall'acqua, poi essiccato all'aria e messo su H_2SO_4 nel vuoto, infine polverizzato e lasciato per più giorni in essiccatore a vuoto su P_2O_5. Fondeva a 73°. Si scioglie lentamente in H_2SO_4 e la soluzione è incolora.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/° di M
28,275	0,1430	0,5064	0,473	72,88	54,39
—	0,2388	0,8446	0,819	70,20	52,38
—	0,3510	1,2414	1,228	68,81	51,35
—	0.4665	1,6499	1,660	67,65	50,49

L. f. t. : 2,770 ; 2,770.

$$11. — *Cumarina* : C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} \text{———————} O \\ \qquad\qquad | \\ CH = CH - CO \end{matrix} \right. = 146.$$

Il prodotto puro del commercio venne cristallizzato due volte da una miscela di acqua ed alcool, essiccato all'aria, poi su H_2SO_4 nel vuoto, infine polverizzato e messo in essiccatore nel vuoto su P_2O_5. Fondeva a 91°. Si sciolse facilmente. La soluzione è incolora.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	°/₀ di M
26,772	0,0678	0,2532	0,214	80,55	55,17
—	0,1772	0,6619	0,592	76,11	52,13
—	0,3421	1,2778	1,174	74,09	50,75
—	0,4795	1,7910	1,693	72,01	49,32

L. f. t. : 2,709 ; 2,719 ; 2,715 ; 2,708.

IV.

Anidridi.

12. — *Anidride acetica :* $(CH_3 . CO)_2O = 102$.

Il prodotto puro del commercio venne distillato su anidride fosforica, raccogliendo la porzione media, che passò a 137° e 757 mm. di Hg. in provette tirate, che vennero subito chiuse alla fiamma ed aperte al bisogno. Operando sempre col crioscopo Oddo, in 35 minuti erano state eseguite tutte le determinazioni, compresa quella iniziale del solvente.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
27,840	0,0686	0,2464	0,336	49,92	48,94
—	0,1362	0,4892	0,826	40,33	39,53
—	0,2231	0,8014	1,559	34.99	34,30
—	0,3100	1,1135	2,315	32,74	32,10
—	0,4143	1,4882	3,206	31,60	30,97

13. — *Anidride succinica:* $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} > O = 100$.

Fu preparata dall'acido succinico puro col metodo descritto da uno di noi (Oddo) [1] e poi cristallizzata due volte da $CHCl_3$. Essiccata su paraffina, potassa e P_2O_5 nel vuoto, fondeva a 119-120°.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
28.393	0,1042	0,3670	0,281	89,10	89,1
—	0,1885	0,6639	0,619	73,01	73
—	0,3102	1,0925	1,087	68,42	68.4
—	0,5980	2,1061	2,102	68,21	68,2
26,922	0,1497	0,5560	0,494	76,62	76,6
—	0,7522	2,7939	2,740	69.41	69,4

L. f. t. : { 2,128 ; 2,113 , 2,106
1.502 ; 1,490 ; 1,488.

[1] Gazz. chim. ital., 26, II. 477 (1896).

Dopo il disgelo si notano molte bolle di gas. E' probabile avvenga eliminazione di CO o CO_2, che però non vennero ricercati.

14. — *Anidride ftalica:* $C_6H_4(CO)_2O = 148$

Fu preparata col metodo Oddo sudetto e purificato cristallizzandola due volte dall'etere, tenendola poi per lungo tempo su P_2O_5 e paraffina nel vuoto. Fondeva a 128°.

Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M	% di M
28,164	0,0718	0,2549	0,105	165,3	111,7
—	0,1508	0,5354	0,235	154,9	104,6
—	0,2754	0,9778	0,453	146,9	99,1
27,118	0,2804	1,0339	0,491	143,4	96,9
—	0,4582	1,6896	0,841	136,8	92,4
—	0,6743	2,4865	1,284	131,8	89,0

L. f. t. : 3,238 : 3;220.

Le due serie ne formano una sola, nella quale i valori di M diminuiscono continuamente e rapidamente col crescere della concentrazione.

CONCLUSIONI.

Raccogliamo anche in questa memoria tutti i risultati ottenuti con le quattro classi di composti ossigenati che vi abbiamo studiato, limitandoci a riportare in tutti i casi soltanto le tre prime concentrazioni, affinchè il comportamento della serie sia meglio paragonabile, e perchè a partire dalla IV concentrazione le soluzioni delle aldeidi e degli acetoni si mostrano alterate. Dal confronto tra loro e con tutte le numerose conoscenze che oramai possediamo sul comportamento dell'acido solforico come solvente riuscirà facile anche in questo caso venire alle conclusioni.

Numero d'ordine	SOSTANZA DISCIOLTA	% di M	Concentrazioni
1	Aldeide acetica	59,5—58,4	0,208—0,422
2	» benzoica	56,7—53,3	0,087—0,310
3	» cinnamica	49,7—49,6	0,089—0,320
4	Acetofenone	56,6—53,5	0,097—0,300
5	Etilfenilchetone	56,6—52,2	0,103—0,346
6	Benzofenone	54,5—50,8	0,161—0,412
7	Mentone	57,0—52,7	0,084—0,300
8	Fluorenone	57,0—53,3	0,034—0,226
9	γ-Valerolattone	54,1—52,4	0,098—0,341
10	Ftalide	54,4—51,3	0,143—0,351
11	Cumarina	55,2—50,7	0,068—0,342
12	Anidride acetica.	48,9—34,3	0,246—0,801
13	» succinica	89,1—68,4	0,367—1,092
14	» »	76,6—69,4	0,556—2,796
15	» ftalica	96,9—89,0	1,034—2,486
16	» »	111,7—99,1	0,255—0,978

Diremo anzitutto che di questi prodotti Hantzsch aveva studiato soltanto la paraldeide, l'acetofenone e l'anidride ftalica [1]. Tenendo conto pure delle tre prime letture, per la prima ottenne costantemente 54 °/₀ di M calcolata come CH_3COH; per l'acetofenone una percentuale più elevata, cioè 72·58; mentre nelle nostre esperienze sono risultati valori del medesimo ordine di quelli dell'aldeide ed anzi di poco inferiori; e finalmente dei risultati ottenuti con l'anidride ftalica si avvalse per calcolare la costante crioscopica dell'ac. solforico; mentre dalle nostre esperienze risulta quanto inadatta sia questa sostanza a tale scopo.

Studiò egli inoltre la para-formaldeide che, calcolata come CH_2O diede 57-50 °/₀ M; la metacetaldeide che calcolò pure come CH_2O, ma gli fornì valori molto più elevati della paraldeide, cioè 70-66 °/₀ di M; ed i due dichetoni benzile ed antrachinone, ottenendo 59-63 pel primo e risultati tra loro contradicentisi per andamento nel secondo, cioè 70–77 a 70-63 in due serie di due determinazioni ciascuna.

Malgrado siano poche, anche tutte queste ricerche invece di condurre alla scoperta del comportamento delle varie classi di corpi in soluzione nell'acido solforico ce ne fanno allontanare

Che invece l'andamento di queste soluzioni sia d'indole più generale e regolare di quello che a priori chiunque si potesse aspettare risulta ancora una volta confermato dalle esperienze eseguite in questo lavoro.

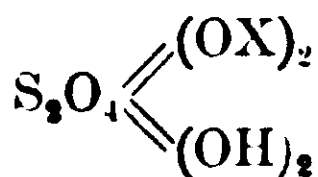
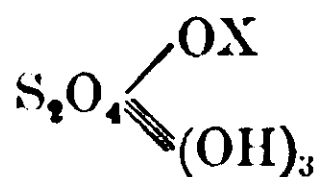
Esse dimostrano difatti che aldeidi, acetoni e lattoni danno °/₀ di M come quelli dell'ac. n-butirrico ed acidi analoghi della Memoria precedente ed inoltre gli esteri ecc. che variano tra 57-52 col crescere della concentrazione. Le piccole differenze dentro questa media debbono attribuirsi a differenze strutturistiche e per fissarne la natura occorrerebbe anche in questo caso studiare una serie alquanto estesa di ciascuna classe di questi prodotti, ciò che per ragioni indicate nella I nota a margine della Memoria precedente ci fu impedito di fare, eccetto alquanto negli acetoni.

Le due sole eccezioni che si presentano in questo lavoro, cioè la piccola differenza in più ottenuta con la paraldeide e quella pure

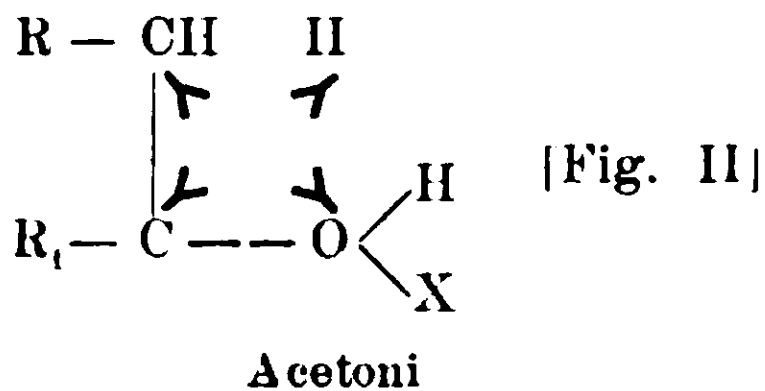
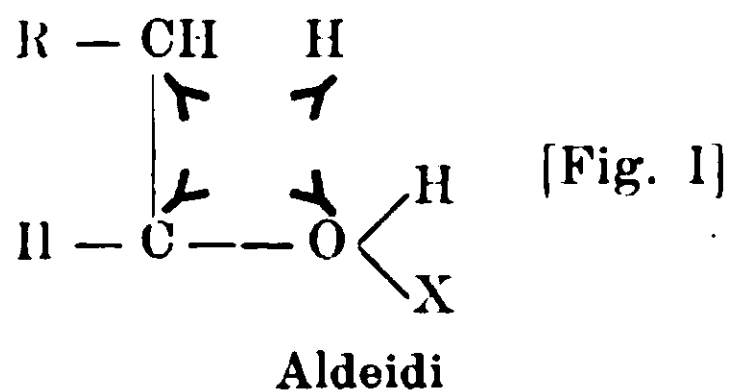
[1] Zeits. phys. Ch. *61*, 284e segu.

piccola in meno con l'aldeide cinnamica debbono attribuirsi a fenomeni estranei. Per la prima difatti è probabile che la grande rapidità con la quale, come abbiamo visto, si compiono le determinazioni col crioscopo Oddo non dia tempo alla paraldeide, di cui si fa uso, di depolimerizzarsi completamente. La seconda aldeide per la sua costituzione si presta facilmente all'attacco profondo del solvente. A questa causa debbono pure attribuirsi i valori che arrivano a 50 ed anche al di sotto delle determinazioni in serie che superano il numero di tre.

Si può concludere quindi che anche le aldeidi, gli acetoni ed i lattoni nelle soluzioni in acido solforico assoluto formano la mescolanza dei due sali di ossonio:

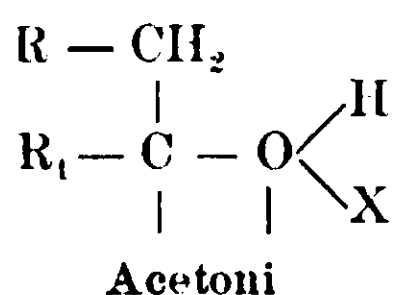
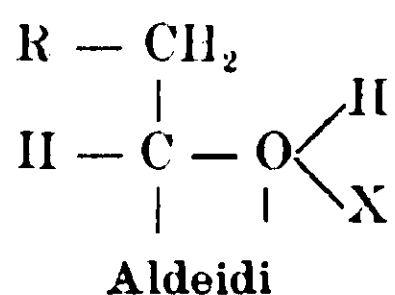
$$S_2O_4 \begin{cases} OX \\ (OH)_3 \end{cases} \qquad\qquad S_2O_4 \begin{cases} (OX)_2 \\ (OH)_2 \end{cases}$$

in misura tale da condurre alla percentuale media sudetta 57-52 °/₀ di M ed ai risultati decrescenti col crescere della concentrazione per la consecutiva continua dissociazione in $2SO_2 \begin{cases} OX \\ OH \end{cases}$, discussa nella Memoria precedente. Anche in questo caso con X indichiamo il gruppo ossonico dato dall'ossigeno carbonilico o da quello etereo dei lattoni.

Al comportamento uguale a quello degli eteri possiamo ritenere che corrisponda anche per le aldeidi e gli acetoni costituzione simile; per queste due classi di corpi tale costituzione a tipo etereo, come per gli acidi, la ritroviamo pure difatti nelle seguenti due forme generali mesoidriche, che rappresentiamo salificate per darne il tipo comune a tutte queste forme:

```
R — CH    H                       R — CH    H
 |                                 |
H — C ——— O < H    [Fig. I]       R₁— C ——— O < H    [Fig. II]
              X                                  X
     Aldeidi                           Acetoni
```

in cui HX indica l'ione negativo dell'ac. solforico. Tali formole interpretano bene anche il comportamento chimico generale di queste

due classi di corpi, com'ebbe a dimostrare in parte uno di noi (Oddo) nel più volte citato suo lavoro sulla Mesoidria.

Faremo notare che tutti questi sali di ossonio che si formano in soluzione solforica sono incolori. Fanno eccezione quelle delle aldeidi e degli acetoni, che, come abbiamo visto, si colorano prontamente in giallo, rosso e verde, per ridare con acqua soluzione incolora diluendo. Non si può definire però se il fenomeno sia dovuto ad alterazione profonda di tali sostanze che, sebbene in piccolissima misura, subito incomincia in soluzione solforica, ovvero a trasformazione del sale della Fig. I e II in quello dato dalle due figure seguenti :

```
R — CH2                    R — CH2
    |      /H                  |      /H
H — C — O<                 R1— C — O<
    |   |  \X                  |   |  \X
  Aldeidi                    Acetoni
```

in cui le valenze libere, provocando vibrazione nell'etere, determinano la comparsa del colore.

Finalmente i risultati sperimentali dimostrano che l'anidride acetica viene facilmente decomposta dall'ac. solforico a 0°,2 dall'apice, e lo sono pure abbastanza rapidamente le due anidridi cicliche da noi cimentate che, a giudicare dalle percentuali fornite dalle prime concentrazioni, debbono ritenersi incapaci a dare sali di ossonio, malgrado la presenza di un atomo di ossigeno legato a due atomi di carbonio diversi come negli esteri. Gli altri due atomi di ossigeno che gli sono vicini invece di facilitare in esse la formazione di sale la ostacolano.

Pavia. — Istituto di Chimica generale dell'Università, ottobre 1917.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Corso Umberto I, 20

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XLVII

A

B

C

D

S

T

V